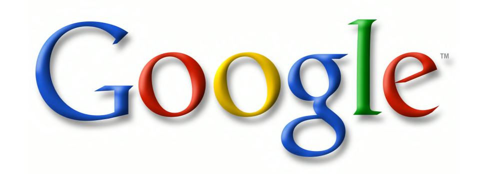
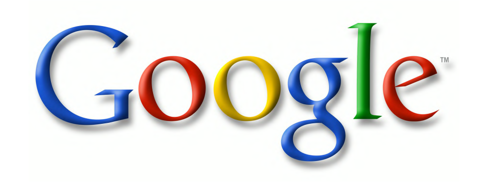
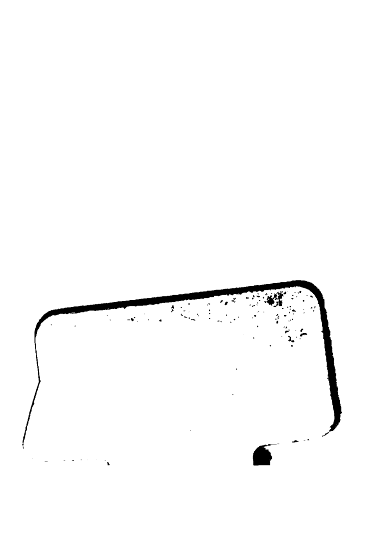





NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274228 7



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1869.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS.
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1869

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LE

BLANCHIMENT DES TISSUS,

PAR M. J. KOLB,

Docteur ès Sciences, Ingénieur civil,
Directeur de la Manufacture de Produits chimiques de
MM. Kuhlmann et C[ie], à Amiens.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DU CHLORE ET DES CHLORURES DÉCOLORANTS SUR LE FIL DE LIN.

Dans la première Partie de cette étude (¹), je suis arrivé à conclure que le traitement par les lessives de soude caustique ou carbonatée enlève, sous forme d'acide métapectique soluble et coloré, une partie notable du poids du fil sans cependant compromettre la solidité de la fibre. Suivant l'origine du fil, la perte de poids peut varier depuis 15 jusqu'à 36 pour 100.

Lorsqu'on a opéré de la sorte un certain nombre de fois successives, en faisant suivre chaque lessive d'une dessiccation parfaite, puis d'une pesée, il arrive un moment où la perte de poids reste constante; on est alors certain que les

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XIV, p. 348.

alcalis ont achevé leur rôle, et, quelle que soit la provenance du lin soumis à cet épuisement, on remarque que toute teinte fauve a disparu. Le fil ne possède cependant pas la blancheur de la cellulose pure; il se présente avec une teinte d'un gris plus ou moins pâle, mais très-franchement accusé : cette coloration de la fibre est, à ce qu'il paraît, un des effets du rouissage; elle varie suivant le mode de rouir qu'on a adopté.

En faisant l'analyse élémentaire du fil ainsi épuisé par les alcalis, j'ai trouvé, malgré sa couleur grise, les chiffres très exacts que donne la cellulose. Il m'était donc déjà facile d'en conclure que la matière colorante grise avait une composition peu différente de celle de la cellulose, ou bien qu'elle existait en proportion assez faible pour n'apporter aucune influence appréciable sur les résultats de l'analyse.

Après avoir en vain tenté l'emploi d'un grand nombre de dissolvants, j'ai dû renoncer à séparer par ce moyen la matière colorante, et je me suis décidé, au contraire, à l'isoler en dissolvant la cellulose dans les liqueurs ammoniaco cupriques.

Le fil de lin, d'abord débarrassé par l'acide chlorhydrique très étendu de ses cendres calcaires et alumineuses, puis épuisé par la soude, disparait à peu près complétement dans le réactif de M. Peligot; il ne reste en suspension dans la liqueur que des débris de paille et une quantité excessivement minime d'une substance floconneuse et très-ténue.

Après filtration sur un tampon d'amiante, la liqueur neutralisée par un acide, laisse déposer la cellulose en état de blancheur parfaite; si, au contraire, on sans séparer par filtration, la cellulose, en pré- entraine avec elle la matière floconneuse, et la grise reparait, mais alors répandue sans uniformité. coloration grise est donc due uniquement à ce produit

en quantité infinitésimale qui reste sur le filtre et qu'on y trouve à l'état de laque cuivreuse. Un lavage à l'eau acidulée débarrasse du cuivre et isole le précipité avec sa nuance grise.

Il faudrait, pour déterminer la composition de cette substance, en séparer tous les brins de paille qui l'accompagnent; je n'ai pu arriver qu'imparfaitement à cette séparation, en entraînant par décantation la matière colorante qui flotte plus facilement dans l'eau que la paille, et c'est par ce moyen que j'ai pu tenter quelques expériences sur cette substance.

L'eau de chlore et les hypochlorites la décolorent, mais ne la dissolvent pas. Elle est également insoluble dans les acides et dans les alcalis peu concentrés. Lorsque cette substance est décolorée par l'eau de chlore, elle reste insoluble dans la potasse ou la soude et ne s'y colore pas. Elle ne présente aucun des caractères de l'acide pectique ou métapectique.

Dans le fil écru, il existe donc à côté de la cellulose deux substances bien distinctes, l'une, abondante et de nature pectique, qui se trouve dans le lin en paille; l'autre, matière colorante grise qui prend naissance pendant le rouissage, qu'on ne constate qu'en imperceptible proportion, et qui, faute de dissolvants, ne peut qu'être modifiée et décolorée par les réactifs oxydants.

Je ne ferai pas ici l'historique bien connu du blanchiment par l'eau de chlore et le chlorure de chaux, et j'aborderai immédiatement l'étude des voies par lesquelles ces précieux agents nous donnent les magnifiques résultats que nous devons à Berthollet.

Prenons du fil dont on a rigoureusement expulsé tous les produits pectiques, et soumettons-le à l'eau de chlore excessivement faible, c'est-à-dire titrant 5 degrés chlorométriques. Au bout de vingt-quatre heures, le fil en sortira blanchi et aura conservé son poids et sa force.

Prenons maintenant de l'eau de chlore plus concentrée, marquant par exemple 100 degrés chlorométriques, le blanchiment sera plus rapide, mais il sera accompagné d'une perte de poids de 8 pour 100, et le fil n'aura plus aucune résistance. Dans le premier cas, la matière colorante seule a été modifiée; dans le second, la cellulose a été énergiquement attaquée.

En cherchant ce qu'est devenue la proportion de cellulose disparue, je n'ai trouvé à constater que du chlore, de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique; ce dernier se reconnaît et se sépare facilement au moyen du chlorure de baryum ammoniacal. Il est probable que la cellulose est ainsi décomposée :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 14\,HO + 24\,Cl = 12\,CO^2 + 24\,HCl.$$

Si nous soumettons aux mêmes essais du fil brut, c'est-à-dire non débarrassé des produits pectiques, nous obtiendrons, dans le premier cas, un résultat à peu près nul, et dans le second, un blanchiment assez imparfait, en ce sens que le fil conservera une nuance fauve prononcée, en même temps qu'il aura perdu toute espèce de solidité. J'ajouterai cependant que la blancheur apparaîtra si le fil est ensuite soumis à une lessive alcaline.

La conclusion à tirer de ces faits est rendue décisive par les expériences suivantes.

En soumettant à de l'eau de chlore à divers degrés chacune des trois parties constituantes du fil de lin prises isolément, j'ai constaté que :

1° Dans une liqueur très-faible, la matière grise se décolore seule;

2° Dans une liqueur un peu plus forte, la cellulose s'attaque;

3° Ce n'est que dans une liqueur de chlore beaucoup plus énergique que les produits pectiques bruns se décolorent en se décomposant, alors que la cellulose sera déjà altérée.

Il résulte donc de là que, dans le blanchiment, il faut employer le chlore pour détruire la matière colorante grise, mais qu'il faut bien se garder de compter sur son secours pour faire disparaître la teinte jaune, ce qu'il ne fera qu'après avoir attaqué la cellulose.

Il est donc facile de se rendre compte de la nature des fils que l'industrie appelle *crémés*, *quart-blancs*, *demi-blancs*, etc., c'est-à-dire d'un blanc plus ou moins jaunâtre.

Lorsque le fil de lin contient, par exemple, 20 pour 100 de son poids en produits pectiques, le premier lessivage alcalin qu'il subit dans l'industrie n'est jamais de nature à lui enlever la totalité de cette matière : c'est à peine si le fil subit une perte de 10 pour 100.

Le bain de chlore qui vient ensuite agira sur la matière colorante grise ; mais, comme il doit être assez étendu pour ne pas attaquer la cellulose, il n'aura, à plus forte raison, qu'une action insignifiante sur les 15 pour 100 d'acides pectique et métapectique qui restent dans le fil et qui persistent à masquer par leur teinte ocreuse la blancheur de la cellulose.

C'est donc par de nouveaux lessivages alcalins qu'on dissoudra ces dérivés de la pectose et qu'on arrivera ainsi successivement au blanc parfait.

Il faut aussi remarquer que l'abondance des produits pectiques forme une sorte de vernis peu attaquable et qui protége en partie la matière grise contre l'action du bain de chlore. C'est pour cela qu'il est utile de faire alterner les lessivages avec des bains oxydants de plus en plus faibles.

Dans l'industrie on opère ainsi par degrés successifs à cause de la variété de nuance des fils que demande le commerce, et peut-être aussi parce que la pratique a reconnu depuis longtemps, dans ce reste de coloration jaune, une garantie de solidité, c'est-à-dire de cellulose inaltérée ; il n'en est pas moins vrai, cependant, qu'au laboratoire on

arrive immédiatement au blanc parfait par deux opérations uniques :

1° Un épuisement rigoureux du fil par les alcalis, ce qui enlève toute trace de coloration jaune;

2° Une oxydation légère et unique qui détruit la matière colorante grise.

Si l'on fait suivre ces deux opérations d'une lessive alcaline, celle-ci est sans aucune espèce d'action soit dissolvante, soit blanchissante.

Berthollet voyait dans le fil de lin une matière jaune soluble dans les alcalis, et une matière grise qui y était insoluble. En oxydant cette dernière, on la rendait semblable à la première, c'est-à-dire jaune et soluble; il suffisait alors de l'enlever par un alcali pour que le fil en soit débarrassé et par suite blanchi.

Cette hypothèse paraît lui être venue à l'idée en voyant brunir les lessives après le passage au chlore comme avait bruni la première lessive avant ce passage, et l'amena à croire que l'oxydation avait régénéré une matière jaune semblable à la première.

Il était certainement plus simple de supposer deux matières distinctes : l'une jaune, soluble dans les alcalis; l'autre grise, modifiée, c'est-à-dire blanchie par l'oxydation, et Berthollet aurait été naturellement amené à se prononcer ainsi s'il avait rigoureusement épuisé le fil de lin par une série de bains alcalins successifs avant de le soumettre à l'action du chlore.

Étudions maintenant dans ses détails le phénomène de la décoloration par le chlore et les hypochlorites. Il est parfaitement reconnu que c'est une action oxydante; l'eau oxygénée amène identiquement aux mêmes résultats; l'ozone sec lui-même donne, quoique très-lentement, la blancheur obtenue par l'eau de chlore.

Cette oxydation pourrait s'expliquer en supposant la décomposition de l'eau par le chlore et la fixation par la

matière colorante de l'oxygène rendu libre, ou bien encore en admettant que le chlore, en agissant par son affinité pour l'hydrogène, décolore en déshydrogénant.

La première hypothèse devrait se traduire par une augmentation de poids, la seconde par une perte de poids du fil; mais, en tout cas, les différences de pesées ne pourront être qu'excessivement faibles, puisqu'elles portent sur la modification d'une matière dont la proportion est très-minime.

Toutes les dissolutions chlorées donnent toujours une perte de poids qui varie de 1 à 10 millièmes; mais il serait imprudent de se baser sur cette preuve seule pour conclure à la déshydrogénation, car il suffit d'une attaque insignifiante de la cellulose pour amener au même résultat.

L'emploi des gaz secs va nous conduire à des résultats bien plus décisifs.

En soumettant du fil épuisé par les alcalis et parfaitement sec au chlore également sec, aucun phénomène de décoloration n'a lieu, quelle que soit la quantité de chlore employée : l'insolation même reste inefficace; au bout de vingt-quatre heures, le fil n'a pas changé d'apparence, il a perdu 3 à 5 millièmes de son poids et n'offre plus aucune espèce de consistance. A part sa solidité complétement détruite, il n'y a en lui aucun changement. Soumis aux lessives alcalines, aux acides faibles, à l'alcool, à l'éther, à la liqueur ammoniacale de cuivre, etc., il ne manifeste aucune modification, si ce n'est sa perte de cohésion.

Le chlore sec n'a donc, dans ce cas, aucun pouvoir décolorant, et l'on ne peut admettre que le blanchiment par le chlore soit un phénomène de déshydrogénation.

Le gaz hypochloreux sec, au contraire, blanchit instantanément le fil, et son action sur la solidité de celui-ci est presque aussi énergique que celle du chlore.

Lorsqu'on fait passer du gaz hypochloreux sec dans un long tube contenant une grande quantité de fil, il ne sort

du tube que du chlore sec : l'oxygène a donc été absorbé par le fil.

La perte de cohésion que donne le chlore sec est un fait assez curieux que j'ai expérimenté sur de la cellulose pure sous diverses formes.

Ainsi, du coton, de la charpie, des feuilles de papier Berzelius, rigoureusement desséchés et soumis pendant quelques heures à un courant de chlore sec, deviennent tellement friables, qu'ils se laissent broyer au mortier et réduire en poudre fine.

Ils n'avaient éprouvé qu'une perte de poids de 4 à 7 millièmes, et leur composition chimique n'était nullement altérée. Soumis au tube à combustion, ils donnaient les chiffres exacts qui représentent la cellulose; ils étaient du reste parfaitement solubles dans la liqueur de M. Peligot.

Ayant songé à soumettre au gaz chlorhydrique des échantillons semblables, je suis arrivé à des résultats identiques de perte de cohésion sans modification de composition.

En prolongeant pendant six semaines l'action d'un courant lent de chlore sec sur des échantillons analogues, je n'ai trouvé à constater de particulier qu'une perte de poids de 11 pour 100.

Sans pousser plus loin l'étude de ces faits, qui ne touchent qu'indirectement la question du blanchiment, il est cependant facile d'en conclure que la cellulose, après un contact de quelques heures avec le chlore, est simplement désagrégée : ce n'est qu'après un temps très-long que la cellulose ainsi modifiée disparaît peu à peu par une sorte de combustion lente.

Le chlore sec, comme je l'ai dit plus haut, n'a aucune action blanchissante, et par suite ne procède pas par déshydrogénation : c'est donc en fixant de l'oxygène que la matière colorante se blanchit. Elle doit alors augmenter de

poids : il était très-difficile de le constater avec les réactifs liquides qui exigent de nombreux lavages et entraînent forcément à des pertes de poids d'une nature toute mécanique. Je n'ai pu arriver à un résultat positif qu'en soumettant pendant plusieurs semaines du fil lessivé à un courant très-lent d'air sec ozonisé. A cet effet, j'ai employé comme source d'ozone un procédé très-commode indiqué par Boettger ; il consiste à mélanger deux parties de permanganate de potasse avec trois parties d'acide sulfurique : on obtient ainsi une masse pâteuse qui dégage très-lentement de l'ozone pendant plusieurs mois.

Il a fallu sept semaines de ce traitement pour faire blanchir le fil. La blancheur était inégalement répartie et naturellement beaucoup plus intense du côté de l'entrée de l'ozone, et le fil présentait une augmentation de poids de $\frac{38}{10000}$. De la cellulose pure soumise avec ce fil au même traitement n'avait pas varié de poids.

La différence accusée par la balance ne peut donc être attribuée à une modification de la cellulose ; on ne peut non plus supposer que l'ozone avait déshydrogéné la matière colorante pour former de l'eau qui, restant fixée sur le fil, en aurait augmenté le poids, car le fil se trouvait dans une atmosphère rigoureusement sèche et de nature à ne lui laisser aucune trace d'eau hygrométrique.

L'ozone humide obtenu par le même procédé blanchit beaucoup plus rapidement le fil que l'ozone sec.

L'oxygène ordinaire, sec ou humide, n'a aucune action blanchissante sur le fil.

Si l'on soumet à de l'eau de chlore du fil lessivé, il se décolore ; la cellulose se désagrége, s'attaque même, et perd de la résistance : mais ces deux phénomènes ne suivent pas une marche proportionnelle, et il s'agit de déterminer quelles sont les circonstances qui, sans influence sensible sur la décoloration, correspondent à une attaque sérieuse de la cellulose.

J'ai résumé dans le tableau suivant une série d'essais entrepris dans ce but, et portant sur le fil dont il a déjà été question dans la première Partie de cette étude.

Ce fil, après épuisement complet par les alcalis, possède une résistance représentée par 1^{kil}, 25. Il fut soumis par échevettes de 15 grammes aux épreuves consignées dans les différents tableaux qui vont suivre, et il passa ensuite de nouveau à l'épreuve de la résistance.

Je rappellerai ici que chaque chiffre est une moyenne de 40 essais :

½ LITRE eau de chlore titrant.	RÉSISTANCE EN KILOGRAMMES, après une immersion de			
	½ heure.	2 h. ½.	5 heures.	25 heures.
100° chlorom.	0,00	0,00	0,00	0,00
50 »	0,29	0,08	0,08	0,00
10 »	1,09	0,98	1,13	0,58
5 »	1,13	1,09	0,98	0,94

Il est facile de voir que la liqueur la plus faible (5 degrés chlorométriques) est la seule dont l'action destructive soit industriellement négligeable si le contact est prolongé : la blancheur est loin d'être parfaite, et elle suit une gamme proportionnelle à la durée de l'immersion.

La liqueur à 10 degrés blanchit mieux, mais ne pourra être employée impunément que si le contact est de peu de durée.

Dans ces deux liqueurs, la perte de poids est insignifiante, et il est probable que la cellulose est seulement désagrégée.

Les deux liqueurs à 50 et 100 degrés attaquent, au contraire, la cellulose, car le fil, au bout de cinq heures, y a perdu jusqu'à 7,9 pour 100 de son poids.

La blancheur augmente avec la concentration du bain, mais surtout avec la durée de la digestion, et cela s'explique par la lenteur avec laquelle l'eau de chlore se décompose.

Si maintenant on remplace l'eau de chlore par une dissolution équivalente d'acide hypochloreux, on arrive aux chiffres suivants :

½ LITRE acide hypochloreux titrant.	RÉSISTANCE EN KILOGRAMMES, après une immersion de			
	½ heure.	2 h. ½.	5 heures.	25 heures.
100° chlorom.	1,00	1,04	0,83	0,18
50 »	1,17	0,98	0,84	0,52
10 »	1,28	1,10	1,17	0,71
5 »	0,85	1,20	1,10	1,02

On observe tout d'abord que la blanchleur se produit très-rapidement, et pour ainsi dire instantanément, tandis qu'avec l'eau de chlore il faut un certain temps de contact pour pouvoir apprécier la décoloration et sa progression.

A richesse et à durée d'immersion égales, la blancheur est beaucoup plus complète avec l'acide hypochloreux : ce qu'il y a de remarquable, c'est que la résistance est très-peu altérée; elle ne l'est, pour ainsi dire, que par un séjour très-long dans les liquides les plus riches.

Dans l'eau oxygénée très-concentrée, le fil, au bout de cinq heures, avait blanchi; il avait perdu toute résistance, et j'ai constaté une diminution de poids de 6,4 pour 100.

Mais en préparant de l'eau oxygénée, ramenée aux titres chlorométriques de 100 et de 50 degrés, j'ai constaté que le fil se blanchissait encore parfaitement, mais que sa résistance n'était plus sensiblement altérée.

Ainsi, dans l'eau oxygénée à 100 degrés, la perte de poids n'est que 0,5 pour 100, et la résistance du fil est 1,17. Dans

l'eau oxygénée à 50 degrés, la perte de poids n'est que 0,3, et la résistance 1,23.

Il est donc évident qu'à l'état de dissolution peu concentrée, le chlore actif exerce sur la fibre une action destructive bien plus considérable qu'une quantité équivalente d'oxygène actif.

Il est facile maintenant d'en déduire pourquoi l'acide hypochloreux, tout en blanchissant mieux que le chlore, possède une action beaucoup moins dangereuse sur la fibre : il suffit de remarquer qu'à titre égal le fil est en présence de deux fois plus de chlore actif dans l'eau chlorée que dans l'acide hypochloreux.

De plus, j'ai observé que même au contact du fil, l'eau de chlore se décompose assez lentement, et l'oxygène, ne prenant naissance que peu à peu, laisse au chlore un temps très-long pour opérer son action destructive.

La dissolution d'acide hypochloreux, au contraire, se détruit rapidement, et la présence du chlore est promptement remplacée par celle de l'acide chlorhydrique, qui, en dissolution très-faible, est à peu près sans action sur la fibre.

Examinons maintenant comment va se comporter le chlorure de chaux en présence du fil de lin.

Dans un précédent Mémoire [1], j'ai établi, par une série d'expériences, que :

1° Une dissolution de chlorure de chaux, au contact de l'acide chlorhydrique, dégage du chlore ;

2° Au contact de l'acide carbonique, elle ne dégage que de l'acide hypochloreux ;

3° Une dissolution de chlorure de chaux peut complétement blanchir les tissus sans qu'il soit nécessaire de recourir à aucun acide. Dans ce cas, le chlorure de chaux cède son oxygène et se transforme en chlorure de calcium.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 266.

Ce dernier fait, facile à constater, doit nous amener à une vérification nouvelle des effets de destruction si différents du chlore et de l'ozone.

En effet, si le chlorure de chaux blanchit, comme je l'ai démontré, en se transformant simplement en chlorure de calcium, il n'y a dans cette réaction aucune trace de chlore actif en jeu qui puisse altérer la fibre, et l'on devra, tout en obtenant une grande blancheur, ne perdre en solidité que le peu de résistance qu'enlève l'oxygène actif.

C'est ce que l'expérience vient pleinement confirmer; il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les chiffres suivants à ceux des tableaux qui précèdent :

½ LITRE chlorure de chaux titrant.	RÉSISTANCE EN KILOGRAMMES, après une immersion de			
	½ heure.	2 h. ½.	5 heures.	25 heures.
100° chlorom.	1,22	0,94	0,85	0,73
50 »	1,16	1,11	1,07	0,81
10 »	1,28	1,13	1,09	1,34
5 »	0,96	1,36	1,39	1,05

Les essais ont été faits à l'abri de l'air; le fil a parfaitement blanchi en présentant cependant, comme précédemment, des degrés proportionnels à la durée de l'immersion ou à la concentration du bain. La perte de poids a toujours été insignifiante.

Il ne faudrait cependant pas se hâter d'en conclure que le chlorure de chaux peut être employé sans danger à un degré de concentration élevé. L'oxygène actif, dans ce cas comme dans celui de l'eau oxygénée, finit par attaquer la cellulose; ainsi, après une demi-heure d'immersion dans le chlorure de chaux à 200 degrés, le fil n'a plus pour

résistance que $0^{kil},64$. Si la liqueur titre 2000 degrés, le fil n'a plus aucune résistance.

J'ai observé la formation d'une certaine quantité d'acide formique dans l'attaque de la cellulose par le chlorure de chaux concentré : cet acide ne se trouve pas dans les résidus du traitement par l'eau de chlore ; il est probable que s'il s'est formé, l'excès de chlore l'a décomposé en acide carbonique et en acide chlorhydrique.

Le chlorure de soude neutre, c'est-à-dire obtenu par la double décomposition du chlorure de chaux et du sulfate de soude, se comporte exactement comme le chlorure de chaux : au contact du fil et à l'abri de l'air, il se transforme en sel marin et en oxygène actif.

Il paraît cependant avoir un peu plus d'action destructive sur le fil :

$\frac{1}{2}$ LITRE chlorure de soude titrant.	RÉSISTANCE EN KILOGRAMMES, après une immersion de			
	$\frac{1}{2}$ heure.	2 h. $\frac{1}{2}$.	5 heures.	25 heures.
100° chlorom.	1,15	1,05	0,94	0,22
50 »	1,15	0,99	0,93	0,58
10 »	1,35	0,94	1,19	1,03

Si, au lieu de liqueurs neutres, on emploie des liqueurs alcalines, c'est-à-dire du chlorure de chaux trouble tenant un excès de chaux en suspension, ou du chlorure de soude renfermant de la soude caustique, on ne remarque aucune modification due à cet excès d'alcali.

Ainsi on trouve, par exemple, après vingt-cinq heures de contact :

	Résistance.
	kil
Chlorure de chaux limpide à 50 degrés...	0,81
» » trouble » » ...	0,80
Chlorure de soude neutre » » ...	0,58
» » très-alcalin » » ...	0,64

Si maintenant, au lieu de liquides alcalins, nous acidifions les bains, les résultats vont être tout à fait différents. En y faisant barboter un courant d'acide carbonique, on met en liberté l'acide hypochloreux; celui-ci restera en dissolution dans le liquide, agira à la fois par son oxygène et son chlore, et par suite désagrégera en même temps qu'il blanchira.

Si, au lieu d'acide carbonique, nous versons dans la liqueur un peu d'acide chlorhydrique, ce n'est plus de l'acide hypochloreux qui se dégagera, mais du chlore, et nous devons nous retrouver dans le cas de l'eau chlorée, c'est-à-dire du *maximum* de destruction. C'est ce qui se passe en effet :

½ LITRE chlorure de chaux titrant.	RÉSISTANCE EN KILOGRAMMES, après une immersion de 2 heures et demie,		
	sans aucune addition.	avec addition d'acide carbonique.	avec addition d'acide chlorhydrique.
200° chlorom.	0,71	0,06	0,00
100 »	0,94	0,51	0,00
50 »	1,11	0,97	0,45

Il est inutile d'insister sur les dangers biens connus que produit l'insolation des bains de chlorure : la chaleur est encore bien plus à craindre; il suffit d'une température de 50 à 60 degrés pour rendre destructives les liqueurs de chlorure de chaux les plus faibles.

Dans les opérations industrielles, le fil, d'abord bouilli avec une lessive alcaline, est ensuite rincé à l'eau bouillante.

Le rinçage a une grande utilité s'il doit s'écouler un certain temps entre le passage à la lessive et celui au chlore, car on a souvent remarqué que les fils passés à la soude, puis abandonnés à l'air sans être suffisamment lavés, perdent beau-

2.

coup de solidité. Ce fait a été diversement interprété, mais en voici la véritable raison.

L'exposition à l'air concentre et carbonate par évaporation la lessive adhérente au fil, et il arrive un moment où le carbonate de soude se prend en cristaux et déchire la fibre. Le sulfate de soude m'a donné une détérioration encore plus prononcée : l'alcalinité n'est donc pour rien dans ce phénomène.

On peut aussi se demander s'il y aurait inconvénient à plonger dans du chlorure de chaux un fil imprégné d'alcali. Cela n'aurait aucune influence : il se formerait du chlorure de soude et de la chaux hydratée ou carbonatée. Or, nous avons vu plus haut que le chlorure de soude neutre ou alcalin agit à peu près comme le chlorure de chaux. L'expérience directe donne, du reste, les chiffres les plus rassurants à cet égard. Du fil bien imprégné de soude caustique fut plongé pendant deux heures et demie dans du chlorure de chaux à 100 degrés. Sa résistance fut trouvée $0^{kil},91$, tandis que le fil et le chlorure de chaux donnaient dans les mêmes conditions $0^{kil},94$.

Les blanchisseurs, lorsqu'il s'agit de préparer le bain de chlore au point voulu, ont souvent l'habitude de s'en rapporter au degré aréométrique. C'est un mode d'opérer complétement vicieux : il entraîne à des variations excessives et souvent dangereuses.

En effet, l'expérience m'a donné les relations suivantes :

DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE température 15°.	TITRE CHLOROMÉTRIQUE.	DEGRÉ ARÉOMÉTRIQUE température 15°.	TITRE CHLOROMÉTRIQUE.
1,0	75	2,4	235
1,3	100	2,7	265
1,5	130	3,0	320
1,8	150	3,5	390
2,0	180	4,0	480
2,2	210	4,8	665

Avec un instrument aussi grossier que l'aréomètre, une erreur de 1 degré est un fait presque journalier; elle peut provenir de mille causes: soit d'un pèse-acide inexact, d'un changement de température, d'un manque d'habitude, etc. Insignifiante lorsqu'il sagit de liquides très-denses, cette erreur, dans le cas qui nous occupe, se traduit souvent par des variations de 50 pour 100 dans la richesse du bain.

Nous avons vu plus haut que du fil restant intact dans du chlorure à 100 degrés peut être profondément altéré par du chlorure à 200 degrés : la différence ne se traduit à l'aréomètre que par 0°,8, ce qui est souvent inappréciable à la lecture sur certains aréomètres.

Il y a certainement dans ce mode de procéder une des plus fréquentes causes de ces altérations du fil, que le fabricant ne sait souvent à quoi attribuer. Le titre chlorométrique est donc à la fois la seule méthode exacte et rapide qu'il convient d'adopter pour la préparation des bains.

Dans le principe, le blanchiment par le procédé de Berthollet se fit d'abord par simple immersion de quelques heures des fils et des toiles dans le liquide chloré; mais on ne tarda pas à remarquer que l'effet était inégalement réparti, et l'on remédia à cet inconvénient en faisant circuler le tissu de façon à ce que chacune de ses parties vienne subir l'action du bain. La circulation dans l'intérieur même du liquide présentait quelques difficultés mécaniques, et l'on adopta le système des rouleaux, qui est encore usité de nos jours. Dans ce mode d'opérer, le liquide se trouve en partie au contact de l'air; l'acide carbonique joue alors son rôle, et le blanchiment, au lieu d'être opéré par l'oxygène seul, est produit par l'action moins inoffensive de l'acide hypochloreux.

Le fil est ensuite passé dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique qui doit transformer en sel soluble le carbonate de chaux adhérent à la fibre, et qui est dû à l'action de l'air. On prétend également qu'on avive ainsi la blan-

cheur, et ce n'est pas étonnant : le chlorure de chaux qui imprégne le fil donne immédiatement du chlore au contact de l'acide chlorhydrique même très-étendu, et le fil se trouve alors soumis à l'action du chlore naissant, qui est la plus destructive de toutes celles qu'il a déjà subies. Le passage à l'acide est d'une incontestable nécessité comme dissolvant des sels calcaires insolubles; mais il sera une cause d'affaiblissement, s'il n'est précédé d'un lavage à l'eau qui soustraira à son action le chlorure de chaux qui accompagne encore le fil.

Le bain d'acide devra en tous cas être très-faible, car j'ai constaté que les acides même étendus ont une action sur la solidité de la fibre. Ainsi, le fil ayant pour résistance $1^{kil},25$, donne dans l'acide chlorhydrique à 2 degrés aréométriques,

	kil
Après deux heures et demie.......	0,91
Après vingt-cinq heures...........	0,77

et dans l'acide sulfurique à 4 degrés, équivalant au précédent,

	kil
Après deux heures et demie........	0,92
Après vingt-cinq heures...........	0,68

On a souvent dit que les chlorures de chaux, contenant un peu de chlorate, altèrent les fils; ce fait est inexact: du fil plongé pendant vingt-cinq heures dans du chlorate de chaux n'a pas perdu sa solidité. Le même fil, imprégné de chlorate, fut plongé vingt-cinq heures dans l'acide sulfurique à 4 degrés; l'acide chlorique n'a pas réagi sur la fibre, car j'ai trouvé pour sa résistance $0^{kil},74$, c'est-à-dire à peu près le même chiffre qu'aurait donné le fil simplement plongé dans l'acide sulfurique.

Si les acides très-dilués n'ont pas grande influence sur la solidité de la fibre, il y aurait la plus grande imprudence à laisser sécher des fils sans les débarrasser par lavages de toute trace d'acide : en soumettant à l'évaporation des fils

trempés dans les acides faibles dont j'ai parlé plus haut, les acides se concentrent peu à peu et laissent la fibre sans résistance.

Dans plusieurs usines, on fait usage d'*antichlores* destinés à détruire le chlore ou l'acide hypochloreux qui pourraient, même après les lavages, rester dans les tissus et les altérer à la longue.

Je signalerai, en passant, que j'ai observé que le chlore absorbé par le fil résiste beaucoup plus longtemps aux lavages que l'acide hypochloreux.

Les antichlores les plus répandus sont l'hyposulfite de soude, le protochlorure d'étain, l'acide arsénieux, etc..

MM. Fordos et Gélis ont, avec juste raison, fait remarquer que ces substances, si elles détruisent le chlore d'une part, ne font, d'un autre côté, que favoriser la formation d'acides nuisibles à la cellulose, acides que cette cellulose retient par une sorte d'affinité capillaire spéciale.

Ainsi, l'hyposulfite de soude met en liberté de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

$$NaO,S^2O^2,5HO + 4Cl = NaO,SO^3 + SO^3,HO + 4HCl.$$

Pour remplacer ces corps, plus dangereux qu'utiles, je propose l'emploi d'une dissolution faible d'ammoniaque : il se forme immédiatement avec le chlore ou les hypochlorites de l'azote et du chlorhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire deux substances parfaitement inoffensives.

L'ammoniaque, non-seulement est un antichlore, mais débarrasse du même coup le tissu de toute trace d'acide.

Certains fils parfaitement blanchis en apparence reprennent à la longue une teinte jaunâtre ; cela tient à ce qu'ils n'ont pas été complétement expurgés de leurs matières pectiques : il suffit alors d'une lessive à l'alcali pour rendre au fil sa blancheur complète.

A cet égard, j'ai encore trouvé dans l'ammoniaque un réactif précieux : tout fil blanchi et rigoureusement débar-

rassé des matières pectiques peut impunément être plongé dans l'ammoniaque; mais si l'épuisement par les alcalis n'a pas été complet, l'immersion dans une eau très-faiblement ammoniacale suffira pour ramener une teinte légèrement ambrée et déceler ainsi la probabilité d'un jaunissement lent de la matière textile.

Il serait difficile de résumer en quelques lignes la série des expériences que j'ai développées dans ce travail. Je répéterai cependant que je ne puis envisager comme exact le rôle exclusif assigné jusqu'ici au chlorure de chaux. On paraît le considérer uniquement comme un moyen facile de rendre le chlore transportable, et c'est au chlore qu'il dégage qu'on s'en rapporte pour décomposer l'eau et créer ainsi une oxydation.

Je vois au contraire dans le chlorure de chaux une source multiple dont on peut à volonté tirer du chlore, de l'acide hypochloreux ou de l'ozone; je dirai plus, des recherches que je poursuis en ce moment me permettent déjà de considérer le chlorure de chaux comme le producteur le plus commode et le plus économiqne d'un précieux mais rare oxydant, c'est-à-dire de l'eau oxygénée.

Chacun de ces corps agit différemment dans le blanchiment : c'est ce que j'ai voulu préciser en coordonnant un certain nombre d'expériences de laboratoire, et sans me laisser entraîner à formuler une théorie.

« Les théories passent, disait le savant et regretté Pelouze [1], tandis que les faits bien observés restent et servent de matériaux qui permettent à nos successeurs d'élever un peu plus haut l'édifice de la science, sorte d'héritage que chaque génération transmet à celle qui la suit. »

---

[1] *Éloge historique de Pelouze*, par M. Cahours.

MÉMOIRE SUR LES COURANTS INTERROMPUS;

PAR M. BERTIN (¹).

Quand un courant est périodiquement interrompu d'une manière quelconque, par exemple au moyen d'une roue dentée tournant d'un mouvement uniforme, on croit généralement que le courant interrompu et le courant continu ont des intensités proportionnelles à leurs durées respectives. Ainsi, quand la jante de la roue dentée a des vides égaux aux pleins, l'interruption produite par le mouvement de cette roue réduit à moitié la durée du courant; elle doit donc réduire à moitié son *intensité*, c'est-à-dire la *quantité* d'électricité qu'il transporte par minute, et c'est en effet ce que M. Pouillet a trouvé en mesurant les courants, soit au voltamètre, soit à la boussole des tangentes.

Le nom de M. Pouillet est pour ces expériences une garantie d'exactitude que personne ne songe à contester. La loi qu'il a trouvée est parfaitement exacte et se vérifie facilement quand on se place dans les conditions où elle a été établie, c'est-à-dire quand il n'y a pas de bobine dans le circuit. Mais elle est, au contraire, très-éloignée de la vérité quand le courant interrompu traverse une bobine, surtout si cette bobine renferme un noyau de fer doux. Cette loi n'est donc pas générale, elle a besoin d'un complément, et c'est ce complément que j'ai cherché à lui donner.

§ I. — DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES.

La disposition des appareils est représentée dans la *fig.* 1, *Pl. I.*

(¹) Les expériences qui font l'objet de ce Mémoire sont déjà anciennes. Commencées en 1862, elles ont été présentées à la réunion des Sociétés savantes au mois d'avril 1863. Elles font partie des opuscules de Physique publiés dans les *Mémoires de la Société des Sciences de Strasbourg*, t. VI.

Le courant d'une pile P entre d'abord dans un distributeur D, qui le conduit dans les différents fils d'un rhéostat R, destiné à faire varier la résistance du circuit. De là il se rend à une boussole des tangentes G éloignée de 3 mètres. Après avoir été mesuré dans la boussole, il est ramené à l'interrupteur I, puis à un commutateur C, d'où il retourne à la pile soit directement, soit en traversant la bobine B.

Un mot maintenant sur chacun de ces appareils.

1° *Boussole des tangentes* G. — Quand l'aiguille de cette boussole est très-petite par rapport au diamètre du courant circulaire placé dans le méridien magnétique, qui tend à l'écarter de sa position d'équilibre, on démontre que l'intensité I de ce courant est proportionnelle à la tangente de la déviation α qu'il produit, ou que

$$I = m \operatorname{tang} \alpha,$$

m étant un coefficient constant qui, dans ce cas, représenterait l'intensité d'un courant capable de dévier la boussole de 45 degrés.

Mais, en réalité, l'action du courant sur la boussole est exprimée par une série qui ne se réduit à $m \operatorname{tang} \alpha$ que si la longueur de l'aiguille est infiniment petite. Comme cette condition n'est jamais remplie, la formule précédente ne peut être vérifiée expérimentalement que d'une manière approchée. M. Despretz a, le premier, remarqué qu'elle donnait des intensités trop petites, et MM. Blanchet et de la Provostaye, calculant ensuite le second terme de la série, ont proposé de remplacer la formule élémentaire par la suivante, dans laquelle r désigne le rapport de la distance des pôles de l'aiguille au diamètre du courant :

$$I = m \left[\operatorname{tang} \alpha + \frac{15 r^2}{4} \left(\operatorname{tang} \alpha - \frac{1}{2} \sin 2\alpha \right) \right].$$

Quoique cette formule donne lieu à des calculs fatigants,

je l'ai d'abord employée, mais je n'ai pas tardé à l'abandonner, et voici pourquoi. Pour de petites déviations, la correction qu'il faut faire à la tangente est insignifiante et peut être négligée. Quand, au contraire, les déviations sont considérables, dès qu'elles dépassent 45 degrés, cette correction m'a paru insuffisante, car les intensités calculées ne vérifient plus la loi de Ohm. Il importait donc de ne jamais chasser l'aiguille à plus de 45 degrés du plan courant, et d'avoir cependant un champ assez vaste pour étudier les variations que je devais observer. J'ai cherché à obtenir ce résultat en plaçant le courant, non plus dans le méridien magnétique, mais à 45 degrés de ce plan.

Que le lecteur veuille bien se reporter aux *fig.* 2, 3 et 4 qui représentent la boussole dans trois états différents. Dans ces trois figures, MM est le méridien magnétique, CC le plan du courant, AB l'aiguille aimantée, et *ab* l'index normal à l'aiguille, destiné à marquer ses déviations sur un cercle divisé. La ligne des deux zéros de ce cercle est toujours perpendiculaire au plan du courant. Quand le courant est nul (*fig.* 2), l'aiguille pointe sur + 45 degrés, et son index s'arrête à — 45 degrés, en comptant les arcs à partir du zéro et les affectant du signe + ou du signe — suivant qu'ils sont comptés vers le méridien magnétique ou en sens opposé. Quand le courant passe, l'aiguille est déviée; si le courant est faible, le pôle austral A reste compris dans l'angle MOC (*fig.* 3), et l'index marque une certaine déviation $-\alpha$; si le courant est plus fort, le pôle austral sort de l'angle MOC et passe de l'autre côté du courant (*fig.* 4), l'index atteint le zéro, le dépasse et s'arrête à la division $+\alpha$. Dans les deux cas, la condition d'équilibre est la même : c'est toujours l'action de la terre T parallèle au méridien magnétique, et l'action I du courant perpendiculaire à son plan, qui doivent être telles que leur résultante R soit dirigée suivant l'aiguille. Cette condition mécanique s'exprime analytiquement de la manière suivante :

Dans le triangle RAT on a, dans les deux cas,

$$\frac{RT}{AT} = \frac{\sin RAT}{\sin TRA} = \frac{\sin ROM}{\sin DAO},$$

ou bien, en prenant α avec le signe convenu,

$$\frac{I}{T} = \frac{\sin(45 + \alpha)}{\cos\alpha} = \sin 45 + \cos 45 \tang\alpha,$$

d'où

$$I = T\sqrt{\frac{1}{2}}(1 + \tang\alpha),$$

ou enfin, en représentant par m le coefficient constant,

$$I = m(1 + \tang\alpha).$$

Telle est la formule qui m'a servi à calculer l'intensité de tous les courants. Elle m'a permis d'employer des déviations comprises entre — 45 degrés et + 45 degrés, c'est-à-dire que le champ des variations de la boussole s'est étendu à 90 degrés, au lieu de 45 degrés qu'il était d'abord : il avait donc doublé.

Quant au coefficient m, je l'ai mesuré avec soin au moyen d'un voltamètre particulier dont on trouvera la description plus loin. En prenant pour unité de courant celui qui, dans une minute, sépare de l'eau 1 milligramme d'hydrogène, c'est-à-dire le courant qui, dans une minute, transporte un équivalent d'électrité, j'ai trouvé

$$m = 0,437,$$

d'où

$$I = 0,437(1 + \tang\alpha).$$

Mais, dans la plupart des cas, on peut se contenter des intensités relatives et prendre

$$m = 1, \quad I = 1 + \tang\alpha.$$

2° *Rhéostat* R. — Le rhéostat à l'aide duquel je faisais varier les résistances du circuit était formé par six fils de cuivre tendus sur une planche verticale de $2^m,35$ de hau-

teur. Les extrémités de chaque fil aboutissaient à des bornes fixées dans la partie inférieure de la planche. Le fil le plus court parti de la première borne montait en haut de la planche et redescendait pour venir s'attacher à la seconde borne. De celle-ci partait un fil de longueur double qui s'enroulait deux fois sur la planche et revenait s'attacher à la troisième borne, et ainsi de suite, les longueurs des fils étant successivement 1, 2, 3, 4, 5 et 7. A ces six fils on pouvait, dans certains cas, en ajouter un septième de longueur 23. La résistance du fil 1, qui avait $4^m,7$ de longueur, était égale à 7,4, en prenant pour unité celle d'un fil de cuivre de 1 mètre de longueur et de 1 millimètre de diamètre.

3° *Distributeur* D. — Je donne ce nom à l'appareil qui me permettait de distribuer le courant aux différents fils du rhéostat. C'est tout simplement un plateau en bois dans lequel sont creusés plusieurs trous, les uns sur la circonférence d'un cercle, et le dernier au centre de ce cercle. Ces trous sont remplis de mercure, ceux de la circonférence communiquent avec les différents fils du rhéostat, et ils peuvent être reliés par une fourche en cuivre avec le trou central dans lequel plonge le pôle positif de la pile. Ils portent d'ailleurs des numéros qui indiquent la longueur du fil introduit dans le circuit. Si, par exemple, le trou central communique avec le n° 10, on voit que le courant traversera successivement les fils 4, 3, 2, 1, pour s'échapper par la première borne et se diriger de là vers la boussole, et que, par conséquent, on aura intercalé sur son trajet une longueur de fil égale à $4 + 3 + 2 + 1$ ou 10.

4° *Pile* P. — J'ai toujours employé la pile de Bunsen à charbon intérieur. La résistance de chaque élément varie avec la nature des liquides employés pour les charger; mais, en les montant toujours avec des liquides neufs, acide nitrique du commerce et eau acidulée au dixième, j'ai trouvé que cette résistance variait peu d'un élément à l'autre, et qu'elle était, en moyenne, de $3^m,6$. La force élec-

tromotrice était plus constante encore : elle était, pour chaque élément, de 26,8, c'est-à-dire que chacun d'eux produisait un courant qui, si on avait pu le faire circuler dans un circuit de résistance 1, aurait extrait de l'eau 26,8 milligrammes d'hydrogène par minute. Ce poids correspond à 299 centimètres cubes d'hydrogène ou 897 centimètres cubes de gaz tonnant. Ces nombres surpassent de $\frac{1}{9}$ ceux qu'on assigne habituellement pour mesure à la force électromotrice de l'élément de Bunsen. (*Voir* Muller, *Bericht uber die Fortschrette der Physik.*) Il paraît donc que le fil de cuivre que j'ai pris pour fil normal avait une résistance trop petite de $\frac{1}{9}$; mais, n'ayant aucun moyen de m'en assurer, je conserverai les nombres auxquels mes expériences m'ont conduit.

5° *Interrupteur* I. — Nous avons vu que le courant parti de la pile et distribué au rhéostat se rend à la boussole pour revenir à l'interrupteur, qui peut être quelconque. Dans mes expériences définitives, j'ai toujours employé l'interrupteur à mercure de M. Léon Foucault, instrument qui est décrit dans tous les *Traités de Physique* (¹). Au-dessus de la lame vibrante de cet interrupteur se trouve une tige d'acier sur laquelle glisse une masse de cuivre destinée à modifier la vitesse des oscillations. J'ai tracé sur cette tige, de 2 en 2 centimètres, des repères auxquels j'arrêtais le curseur pour obtenir des vitesses variables à volonté. Ces vitesses avaient été déterminées préalablement de la manière suivante.

J'ai d'abord comparé les vibrations d'une lame en laiton avec celles d'un excellent diapason de Marloye, sonnant l'ut_3 des physiciens, c'est-à-dire faisant 512 vibrations simples par seconde, et j'ai trouvé que la lame accomplissait

(¹) *Voir*, par exemple, Jamin, *fig.* 646, *Pl. I*, t. III, de son *Cours de Physique de l'École Polytechnique* (Gauthier-Villars, libraire, quai des Augustins, 55).

10 oscillations pendant que le diapason en faisait 85. Mais la petite languette en laiton que j'avais soudée à l'extrémité de l'une des branches de mon diapason, pour lui faire tracer ses vibrations, avait dû la faire baisser un peu de ton, et, en effet, en le comparant avec un autre diapason de Kœnig sonnant également ut_3, j'ai entendu des battements, et j'en ai compté 30 en vingt-huit secondes, ce qui prouvait que le diapason auquel j'avais comparé la lame avait perdu $\frac{30}{14}$ ou 2 vibrations et $\frac{1}{7}$, et qu'il n'en faisait plus que $512 - 2\frac{1}{7} = 509,857$ par seconde. La lame vibrante faisait donc seulement $\frac{10}{85} \times 509,857 = 59,98$, ou, à très-peu près, 60 vibrations simples par seconde.

J'ai ensuite remplacé le diapason par l'interrupteur, et j'ai comparé par la même méthode graphique les oscillations du second appareil avec celles de la lame d'épreuve, ce qui m'a fait connaître le nombre des oscillations simples qu'il faisait par seconde et, en divisant par 2, le nombre des interruptions qu'il produisait dans le courant. J'ai été conduit de cette manière aux résultats suivants :

Tableau des vitesses de l'interrupteur.

Position du curseur sur la tige.	Nombre des interruptions du courant	
	par seconde p.	par minute $60\ p$.
Curseur enlevé..........	16,70	1002
Au bas de la tige........	14,35	861
A 2 centimètres........	12,70	762
A 4 »	10,75	645
A 6 »	9,15	549
A 8 »	7,60	456
A 10 »	6,30	378
A 12 »	5,45	327

6° *Commutateur* C. — De l'interrupteur, le courant passe dans un commutateur formé simplement par un plateau en bois dans lequel sont creusés sept trous disposés

sur deux lignes parallèles aux sommets de cinq triangles équilatéraux juxtaposés. Ces trous sont pleins de mercure, ils peuvent communiquer entre eux à l'aide de deux fourches en cuivre de même longueur, ils sont d'ailleurs reliés à l'interrupteur et à la bobine, comme l'indique la *fig.* 2. Un coup d'œil jeté sur cette figure fait connaître immédiatement les combinaisons que l'on peut faire avec ce commutateur.

En faisant communiquer les trous	on obtient :
1 et 4...	courant continu sans la bobine,
2 et 6 ..	courant continu dans la bobine,
1 et 5...	courant interrompu sans la bobine,
2 et 5...	courant interrompu dans la bobine,
2 et 5 . et 3 et 7..	courant interrompu dans le premier fil de la bobine avec induction dans le second fil.

7° *Bobine* B. — J'ai employé successivement plusieurs bobines : celle dont j'ai fait le plus fréquent usage a 209 millimètres de hauteur et 150 de diamètre. On peut y introduire un noyau creux en fer doux, ayant 73 millimètres de diamètre, percé d'un trou de 42 millimètres. Elle est formée par l'enroulement de deux fils de cuivre d'un diamètre de 2 millimètres, que le coton dont ils sont couverts porte à $2^{mm},8$. Sans connaître exactement la longueur de ces fils, je l'estime à 125 mètres pour chacun d'eux, chaque fil formant probablement 370 spires réparties en cinq couches. J'ai trouvé pour leurs résistances :

Fil n° I	34,0	correspondant	à 136	mètres de longueur.
» n° II.... .	29,3	»	à 117	»
Ensemble....	63,3	»	à 253	»

J'ai mesuré également la résistance des conducteurs qui relient entre eux les divers appareils, et je l'ai trouvée

égale à 16,7. Il résulte de là que, en employant n éléments et en intercalant dans le circuit une longueur du rhéostat égale à r, nombre indiqué par le distributeur, la résistance totale que le courant avait à surmonter était :

Avec la bobine à fil n° I.... $R = 50,7 + 3,6n + 7,4r$,
Avec la bobine à fil n° II.... $R = 46,0 + 3,6n + 7,4r$,
Avec la bobine à fil double... $R = 80,0 + 3,6n + 7,4r$.

§ II. — Résultats généraux.

Dans une expérience complète, on doit mesurer à l'aide de la boussole les six courants suivants :

1° A, courant continu avec la bobine dans le circuit;

2° A_1, courant continu sans la bobine, mais en la remplaçant par un fil à peu près de même résistance, de sorte que A_1 est à très-peu de chose près égal à A ;

3° I, le courant précédent interrompu p fois par seconde ;

4° B, courant interrompu avec la bobine vide dans le circuit ;

5° C, courant interrompu avec la bobine pleine dans le circuit ;

6° D, courant interrompu dans la bobine pleine à un seul fil avec induction dans le second fil.

De ces six mesures, dont chacune était la moyenne de quatre lectures, on déduisait les rapports suivants, qui représentent pour un courant continu égal à l'unité :

$i = \frac{I}{A_1}$ le courant interrompu sans bobine.

$b = \frac{B}{A}$ » avec bobine vide.

$c = \frac{C}{A}$ » avec bobine pleine.

$d = \frac{D}{A}$ » avec bobine pleine et induction.

Or, en comparant ces quatre rapports, on trouve toujours :

1° $b < i$. — Ainsi *la bobine affaiblit le courant interrompu,* mais l'affaiblissement n'est jamais très-considérable.

2° $c < b$. — Ainsi *l'introduction du noyau dans la bobine diminue le courant interrompu*, et la diminution est en général très-grande.

Avec un interrupteur à marteau très-rapide, j'ai vu l'introduction du noyau dans la bobine réduire le courant interrompu au quart de sa valeur primitive.

3° $d > c$. — Ainsi *l'induction dans une bobine à noyau augmente le courant interrompu*, c'est-à-dire que l'induction diminue l'effet du noyau, mais sans le détruire tout à fait, car d est toujours plus petit que b.

J'ai cherché également quel était l'effet de l'induction sur la bobine vide, et je l'ai toujours trouvé nul ou très-faible. Ce changement étant trop peu intense pour être mesuré exactement, je me contenterai de l'indiquer, et je vais examiner successivement l'effet de la bobine, du noyau et de l'induction.

§ III. — Effet de la bobine vide.

La présence de la bobine dans le circuit se manifeste immédiatement à l'œil et à l'oreille par une augmentation notable de l'éclat et du bruit de l'étincelle de l'interrupteur, et cet effet est d'autant plus sensible que la résistance du circuit est plus faible. Mais en même temps l'intensité du courant diminue, comme le constate le tableau suivant :

Expérience avec la grosse bobine à fil de longueur double.

4 éléments. — $p = 16,7$ interruptions par seconde. — Résistance totale $R = 94 + 7,4\,r$.

RÉSISTANCE intercalée r	COURANT continu $A = 1 + \tang \alpha$	COURANT INTERROMPU sans bobine $i = \frac{I}{A_1}$	avec bobine $b = \frac{B}{A}$	DURÉE du courant $t = \frac{i}{p}$	EFFET DE LA BOBINE $i - b$	$\frac{i - b}{A}$	DIFFÉRENCE entre le calcul et l'observation	VARIATION de α correspondante à I — B
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	2,731	0,576	0,488	0″,0345	0,088	0,032	— 23′	11°,4
3	2,155	0,579	0,508	0,0347	0,071	0,033	— 7	8,5
6	1,824	0,572	0,510	0,0343	0,062	0,034	— 9	6,5
10	1,501	0,568	0,512	0,0341	0,056	0,037	— 28	4,6
15	1,232	0,550	0,508	0,0329	0,042	0,034	+ 2	2,6
21	0,983	0,545	0,505	0,0326	0,040	0,041	+ 21	1,8
45	0,593	0,537	0,517	0,0321	0,020	0,034	+ 1	0,5
		0,561	0,507	0,0336		0,034		

Voici ce que ce tableau nous enseigne :

1° Quand la bobine n'est pas dans le circuit, il semble que le courant interrompu devrait être toujours la même fraction du courant continu, et même qu'il en devrait être sensiblement la moitié, puisqu'on a toujours eu la précaution d'affleurer le mercure à la pointe de l'interrupteur au repos, de telle sorte que la surface du mercure divise en deux parties égales l'arc décrit par la pointe dans ses oscillations. Il n'en est rien cependant. Le rapport i est plus grand que $\frac{1}{2}$, comme si la durée du courant interrompu était prolongée par l'étincelle de rupture ; et, de plus, ce rapport n'est pas constant ; il diminue lorsque la résistance augmente, et lorsque, par conséquent, l'étincelle s'affaiblit. Il est en moyenne de 0,56.

2° La durée du passage du courant produit par chaque immersion de la pointe dans le mercure s'obtient en divisant i par le nombre p d'interruptions par seconde. Ce quotient n'est pas tout à fait constant ; mais cependant on peut dire que la durée de chacun des courants partiels qui, en se succédant, forment le courant I, s'éloigne peu de $\frac{1}{30}$ de seconde.

3° Quand la bobine est dans le circuit, le courant interrompu diminue, en même temps que l'étincelle de rupture augmente, car on voit que b est plus petit que i.

4° L'effet de la bobine vide est représenté par $i - b$, et il est d'autant plus considérable que le courant est plus intense.

5° Cependant il n'est pas proportionnel à l'intensité du courant que l'on interrompt, car $\frac{i - b}{A}$ n'est pas tout à fait constant. Ce rapport est un peu plus petit pour les courants forts que pour les courants faibles, sans cependant s'écarter beaucoup de $\frac{1}{30}$.

6° Si l'on avait exactement $i - b = \frac{1}{30} A$, on en conclurait $B = iA - \frac{1}{30} A^2 = 1 + \text{tang}\, \beta$. La valeur de β ainsi

calculée ne diffère pas beaucoup de celle que fournit l'observation, comme le prouve la huitième colonne du tableau.

7° Il ne faut pas oublier, dans cette discussion, que l'erreur relative des observations est ici très-notable, et d'autant plus que les courants sont plus faibles. Ainsi la dernière colonne du tableau nous montre que si, au commencement, pour $r = 0$, l'introduction de la bobine dans le circuit diminue la déviation de la boussole de 11°,5, à la fin, lorsque $r = 45$, elle ne la diminue plus que de $\frac{1}{2}$ degré, nombre qui est de l'ordre des erreurs d'observation.

Les résultats changent évidemment avec la rapidité des interruptions.

Voici, en effet, ceux qu'on obtient avec la même bobine et la même pile pour $r = 0$, lorsque p varie :

NOMBRE d'interruptions par seconde.	COURANT INTERROMPU		DURÉE du courant	EFFET DE LA BOBINE		VARIATION de la boussole.
	sans bobine $i = \frac{I}{A_1}$	avec bobine $b = \frac{B}{A}$	$t = \frac{i}{p}$	$i - b$	$\frac{i-b}{p}$	
1	2	3	4	5	6	7
						0
16,7	0,555	0,474	0,0332	0,081	0,0048	10,9
12,7	0,561	0,508	0,0442	0,053	0,0042	6,7
9,15	0,570	0,529	0,0623	0,041	0,0045	5,4
5,45	0,550	0,524	0,1009	0,026	0,0047	3,5
				Moyenne......	0,0045	

Dans ces expériences, où la durée du passage a varié de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{10}$ de seconde, l'effet de la bobine a varié dans le même ordre, comme on peut le voir dans les colonnes 5 et 7. L'introduction de la bobine dans le circuit, sans changer sa résistance, a diminué de 15 pour 100 le courant interrompu 17 fois par seconde, et seulement de 5 pour 100 celui qui n'était interrompu que 5 $\frac{1}{2}$ fois. Cet

effet diminuant avec p, on est porté à chercher si $\frac{i-b}{p}$ est constant, et on voit, par l'avant-dernière colonne du tableau, que ce rapport varie en effet très-peu.

Il est clair que l'effet de la bobine doit dépendre de ses dimensions; mais je m'abstiendrai de rapporter ici les expériences que j'ai faites avec diverses bobines, parce qu'elles ne m'ont conduit à aucune loi générale.

En résumé, quand une bobine vide est introduite dans le circuit d'un courant interrompu sans en changer la résistance, elle produit une diminution d'intensité telle que

$$\frac{I-B}{pA^2} \text{ ou bien } \frac{i-b}{pA} = \text{constante ou à peu près.}$$

Cette diminution n'est jamais bien grande, de sorte que les erreurs relatives des observations sont considérables et ne permettent pas d'établir la loi avec une grande rigueur. L'effet du noyau, étant plus considérable, va nous permettre de préciser davantage.

§ IV. — Effet du noyau.

L'introduction du noyau en fer doux dans la bobine a le plus souvent pour résultat une augmentation de l'éclat et du bruit de l'étincelle de rupture. Quant aux variations d'intensité, elles se mesurent plus exactement que celles qui sont produites par la bobine seule, parce qu'elles sont plus considérables. Voici, par exemple, quelles sont les déviations de la boussole observées avec un courant de 4 éléments interrompus 16,7 fois par seconde dans la grosse bobine à fil de longeur 2 :

RÉSISTANCE du rhéostat r	COURANT INTERROMPU			VARIATION PRODUITE	
	sans bobine α	avec bobine vide β	avec bobine pleine γ	par la bobine $\alpha-\beta$	par le noyau $\beta-\gamma$
0	+ 29,8	+ 18,4	— 22,2	11°,4	40°,6
3	+ 13,9	+ 5,4	— 24,4	8,5	29,8
6	+ 2,5	— 4,0	— 26,4	6,5	22,4
10	— 8,4	— 13,0	— 28,5	4,6	15,5
15	— 18,0	— 20,5	— 30,7	2,5	10,2
22	— 24,9	— 26,7	— 33,0	1,8	6,3
45	— 34,3	— 34,8	— 36,8	0,5	2,0

On voit, par les deux dernières colonnes du tableau, que l'effet du noyau est bien plus sensible que celui de la bobine. Si l'on divise les intensités des courants interrompus par celle du courant continu, on obtient les valeurs de b et de c pour la bobine vide et pour la bobine pleine, et la différence $b-c$ représente l'affaiblissement produit par le noyau, lorsque le courant continu est égal à 1. Voici quelles ont été les valeurs de cet affaiblissement dans une expérience faite avec la grosse bobine à fil de longueur 2, en interrompant le courant 16,7 fois par seconde; ce courant étant produit par une pile de n éléments, la résistance du rhéostat étant r et la résistance totale

$$R = 80 + 3,6\,n + 7,4\,r.$$

Valeurs de $b - c$ pour $p = 16{,}7$.

n	$r = 0$	$r = 3$	$r = 6$	$r = 10$	$r = 15$	$r = 22$	$r = 45$
2	0,252	0,244	0,219	0,196	0,172	»	»
3	0,258	0,241	0,218	0,207	0,176	0,143	0,097
4	0,260	0,249	0,226	0,205	0,179	0,148	0,098
5	0,257	0,238	0,224	0,203	0,177	0,146	0,099
6	0,257	0,235	0,215	0,197	0,174	0,146	0,089
Moyenne	0,257	0,241	0,220	0,201	0,176	0,146	0,096

Ce tableau nous montre que, pour une même résistance interpolaire, ou pour une même résistance totale (car celle de la pile est peu de chose), $b - c$ est constant, mais qu'il diminue quand la résistance augmente.

Pour découvrir empiriquement la loi des variations de $b - c$, prenons les valeurs précédentes pour abscisses, et portons comme ordonnées les valeurs correspondantes de A, B, C. Nous obtiendrons ainsi trois courbes passant par l'origine, et nous remarquerons que la dernière s'écarte très-peu de la ligne droite, surtout si nous négligeons les points qui correspondent aux grandes résistances 22 et 45, points qui, à cause de la grandeur des erreurs relatives d'observation, sont déterminés avec moins d'exactitude que les autres. Nous en conclurons que, pour les résistances moyennes au moins, $b - c$ est proportionnel à C. De plus, si nous construisons les cinq droites qui ont C pour ordonnées, $b - c$ pour abscisses, et qui correspondent aux cinq valeurs de n, nous trouverons que, pour une même abscisse, l'ordonnée est proportionnelle à n, et nous en conclurons que

$$n\,\frac{(b-c)}{C} \text{ ou } n\,\frac{B-C}{AC} = \text{const.}$$

C'est ce que démontre le tableau suivant :

Valeurs de $n\dfrac{b-c}{C}$ *ou de* $n\dfrac{B-C}{AC}$.

n	$r=0$	$r=3$	$r=6$	$r=10$	$r=15$	MOYENNES.
2	1,826	1,866	1,934	1,878	1,868	1,874
3	1,950	1,992	1,923	2,055	1,929	1,969
4	1,860	1,984	1,944	1,984	1,936	1,942
5	1,955	1,950	1,910	1,865	1,800	1,896
6	1,902	1,920	1,890	1,896	1,860	1,893
Moyennes...	1,899	1,942	1,920	1,935	1,879	1,915

Ainsi donc, les trois courants A, B, C sont liés entre eux par la relation suivante :

$$n\frac{B-C}{AC}=1,92.$$

On en conclut

$$C=\frac{B}{1+1,92\dfrac{A}{n}}=1-\operatorname{tang}\gamma'.$$

Cette équation permet de calculer la déviation γ' de la boussole qui correspond au courant C; en la comparant à la déviation observée γ, on trouve les différences suivantes :

Différences $\gamma'-\gamma$ *entre le calcul et l'observation.*

n	$r=0$	$r=3$	$r=6$	$r=10$	$r=15$
2	$+0°,3$	$+0°,1$	$0°,0$	$0°,0$	$0°,0$
3	$-0,1$	$-0,3$	$0,0$	$-0,4$	$0,0$
4	$+0,2$	$-0,3$	$-0,1$	$-0,2$	$-0,1$
5	$-0,3$	$-0,2$	$+0,1$	$+0,3$	$+0,4$
6	$+0,2$	$0,0$	$+0,2$	$+0,2$	$-0,3$

La déviation γ était la moyenne de quatre observations; mais les quatre lectures pouvaient différer entre elles de plusieurs dixièmes de degré, quelquefois d'un demi-degré. Il ne faut donc pas s'étonner de trouver des différences de même ordre entre l'observation et le calcul, et on doit regarder provisoirement la formule comme représentant la loi empirique des courants interrompus dans les bobines à noyaux en fer doux.

L'effet du noyau, comme celui de la bobine, est proportionnel au nombre p d'interruptions par seconde, c'est-à-dire que

$$\frac{n\,(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\,\mathrm{AC}} = \text{const.}$$

Voici, en effet, les résultats qu'on obtient avec quatre éléments :

p	$b-c$	$\frac{n\,(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{\mathrm{AC}}$	$\frac{n\,(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\,\mathrm{AC}}$
16,70	0,272	1,952	0,116
12,70	0,252	1,424	0,112
9,15	0,212	0,968	0,106
5,45	0,152	0,596	0,109
		Moyenne.........	0,111

Tels sont les seuls résultats généraux auxquels je suis arrivé dans l'étude des courants interrompus. Mais j'ai encore observé un grand nombre de phénomènes dont je n'ai pu découvrir la loi : je citerai les plus intéressants.

En employant une bobine à huit fils dont le noyau était formé par un faisceau de fils de fer, j'ai trouvé pour l'expression $\frac{\mathrm{B}-\mathrm{C}}{\mathrm{AC}}$ les valeurs suivantes :

LONGUEUR du fil de la bobine.	$b - c$	$\frac{B - C}{AC}$	EXPÉRIENCES comparées.	RAPPORT DES VALEURS de $\frac{B - C}{AC}$	
1	0,037	0,019	8 à 4	4,4	Moyenne... 4,5
2	0,100	0,083	6 à 3	4,2	
3	0,163	0,20	4 à 2	4,7	
4	0,213	0,36	2 à 1	4,6	
5	0,242	0,60	6 à 2	10,8	Moyenne... 11,3
6	0,264	0,86	3 à 1	11,8	
7	0,280	1,23	8 à 2	20,8	Moyenne... 21,3
8	0,295	1,40	4 à 1	21,8	

Ainsi, quand le rapport des longueurs du fil est 2, celui des valeurs de $\frac{B - C}{AC}$ est 4,5; quand le premier rapport est 3 ou 4, le second est 11 ou 21, c'est-à-dire que l'expression que nous avons admise pour représenter l'effet du noyau croît plus rapidement que le carré de la longueur du fil de la bobine.

L'effet du noyau dépend de sa masse. En introduisant des fils de fer dans la bobine, on est étonné de voir combien est grande l'influence des premiers fils, et comme cette influence tend rapidement vers un maximum à mesure que le nombre des fils augmente.

Il dépend aussi de la quantité dont le noyau est enfoncé dans la bobine, et il augmente rapidement à mesure que cet enfoncement se produit.

En intercalant plusieurs bobines dans le circuit, et introduisant successivement des noyaux en fer dans chacune d'elles, l'effet obtenu n'est pas la somme des effets que produirait chaque bobine. Ainsi, par exemple, en interposant sur le trajet du courant trois bobines B_1, B_2, B_3, ce courant est réduit à :

0,67 si on introduit le noyau dans la bobine B_1 seulement,
0,71 si on l'introduit dans la bobine B_2 seulement,

0,81 si on l'introduit dans la bobine B_3 seulement,
0,51 si on remplit les bobines B_1 et B_2 seulement,
0,44 si on remplit les trois bobines à la fois, B_1, B_2, B_3.

Ce dernier courant aurait dû être

$$0,67 \times 0,71 \times 0,81 = 0,38,$$

si chaque bobine avait exercé une action indépendante de celle des autres; il n'en est rien, en réalité, et la perte produite par chaque noyau est d'autant moindre que le courant est déjà plus affaibli.

En substituant aux bobines droites un électro-aimant en fer à cheval, l'affaiblissement du courant s'est trouvé plus considérable quand l'électro-aimant était fermé par son armature que lorsqu'il était ouvert.

Enfin, l'addition d'un condensateur à la bobine ne change pas sensiblement les résultats précédents.

§ V. — Théorie des courants interrompus.

Nous venons de trouver que si un courant A produit par une pile de n éléments est interrompu p fois par seconde, il se réduit à I s'il n'y pas de bobine dans le circuit, à B si le circuit renferme une bobine vide, et à C si elle est pleine, et que, dans ce cas,

$$\frac{n(B - C)}{pAC} = \text{const.}$$

Essayons maintenant de rattacher cette formule empirique à la théorie.

C'est un fait bien connu des physiciens que, dans l'acte de l'interruption d'un courant qui traverse une bobine, il se produit :

1° Au moment de la fermeture du circuit, un extra-courant inverse ou *contre-courant* qui diminue le courant principal;

2° Au moment de la rupture du circuit, un *extra-cou-*

rant direct qui l'augmenterait s'il pouvait se propager dans le circuit.

On sait aussi que ces deux extra-courants sont égaux en quantité, et que, par conséquent, leurs effets se détruiraient s'ils pouvaient tous deux agir sur la boussole.

Mais il faut remarquer que, lorsque l'extra-courant direct s'établit, le circuit est rompu; ce courant n'a donc pour se propager d'autre voie que le sillon tracé par l'étincelle dans l'alcool de l'interrupteur, et on doit supposer qu'il est sans influence sur la boussole comme le serait, par exemple, la décharge d'une bouteille de Leyde. Admettons donc que l'affaiblissement produit par la bobine pleine ou vide est dû uniquement aux contre-courants qui prennent naissance au moment de la fermeture du circuit. Représentons par ε et ε' les forces électromotices, et par θ et θ' les durées de ces contre-courants produits par la bobine vide et par le noyau, et nos divers courants s'exprimeront de la manière suivante :

1° Le courant continu A, produit par n éléments de force électromotrice E, circulant dans un fil de résistance R, est

$$A = \frac{nE}{R};$$

2° Le courant interrompu p fois par seconde dans le fil de résistance R sans bobine, et qui dure t secondes à chaque interruption, est

$$I = ptA;$$

3° Le courant interrompu B, lorsque la bobine vide est dans le circuit, est égal au courant I diminué du contre-courant $\frac{p\theta\varepsilon}{R}$, donc

$$B = I - \frac{p\theta\varepsilon}{R};$$

4° Le noyau produit un second contre-courant $\frac{p\theta'\varepsilon'}{R}$, de

sorte que le courant C interrompu dans la bobine à noyau est

$$C = B - \frac{p\theta'\varepsilon'}{R}.$$

Les affaiblissements produits successivement par la bobine vide et par le noyau sont donc :

$$I - B = \frac{p\theta\varepsilon}{R},$$

$$B - C = \frac{p\theta'\varepsilon'}{R}.$$

Nous éliminerons d'abord R en divisant par A, ce qui donnera

$$\frac{n(I - B)}{A} = \frac{p\theta\varepsilon}{E},$$

$$\frac{n(B - C)}{A} = \frac{p\theta'\varepsilon'}{E}.$$

Les expériences d'Edlung, qui sont décrites dans les *Annales de Poggendorff*, t. LXXVII, p. 161, et analysées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 51, démontrent que la force électromotrice des extra-courants est proportionnelle à l'intensité du courant principal, qui est ici le courant A; ainsi, on doit poser $\varepsilon = KA$ et $\varepsilon' = K'A$.

La première relation donne la formule suivante pour le cas de la bobine vide :

$$\frac{n(I - B)}{pA^2} = \frac{\theta K}{E}.$$

Il est naturel de supposer que θ est plus petit que t, c'est-à-dire que le contre-courant a le temps de s'établir dans le circuit avant qu'une nouvelle interruption se produise, et on doit regarder θ comme constant dans les diverses expériences. Il en résulte que le second membre de notre équa-

tion ne change pas, et que, par conséquent,

$$\frac{n(\mathrm{I}-\mathrm{B})}{p\mathrm{A}^2} = \text{const.}$$

C'est, en effet, ce que nous avons trouvé pour le cas de la bobine vide, tout en remarquant cependant que, dans ce cas, nos expériences n'ont pas une grande précision.

Quant à l'effet du noyau, il est un peu différent.

Nous avons trouvé, en effet, que l'expression $\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{A}^2}$ n'est pas tout à fait constante, et qu'elle l'est moins que $\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{AC}}$: nous en pouvons conclure que la force électromotrice du contre-courant produit par le noyau est proportionnelle, non pas à l'intensité A du courant continu, mais à l'intensité C du courant interrompu dans la bobine pleine, ou que $\varepsilon' = \mathrm{K'C}$, d'où

$$\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{AC}} = \frac{\theta'\mathrm{K}'}{\mathrm{E}}.$$

Si θ' ne change pas d'une expérience à l'autre, on voit que

$$\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{AC}} = \text{const.}$$

C'est, en effet, la formule qui résume nos expériences sur l'influence du noyau.

§ VI. — Effet de l'induction.

Faisons maintenant passer le courant dans le premier fil de la bobine seulement, le second fil étant à volonté ouvert ou fermé. S'il est ouvert, les effets seront ceux que nous venons de décrire; ils seront seulement plus faibles, puisque la bobine est moins forte : mais s'il est fermé, il se produira dans ce second fil une induction dont l'existence sera révélée par deux phénomènes en apparence contradictoires. L'étincelle de l'interrupteur diminue dans tous les cas, tan-

dis que la déviation de la boussole augmente notablement, mais seulement si la bobine est pleine. Voici, par exemple, les déviations obtenues avec quatre éléments.

RHÉOSTAT r	BOBINE vide β	BOBINE pleine γ	BOBINE pleine et induction δ	VARIATION DE LA BOUSSOLE $\beta-\gamma$	$\delta-\gamma$	$\beta-\delta$	INTENSITÉS RELATIVES B	C	D
0	+44°,8	+24°,2	+39°,1	20°,6	14°,9	5°,7	1,991	1,450	1,814
3	+26,6	+10,5	+22	16,1	11,5	4,6	1,500	1,185	1,404
6	+11,5	0	+ 8,2	11,5	8,2	3,3	1,203	1,000	1,145
10	− 2,6	−10,1	− 5	7,5	5,1	2,4	0,954	0,822	0,912
15	−13,2	−18,2	−15,1	5,0	3,1	1,9	0,764	0,672	0,731
22	−22,2	−24,6	−23,1	2,4	1,5	0,9	0,593	0,542	0,573
45	−32,9	−33,8	−33,2	0,9	0,6	0,3	0,354	0,331	0,346

L'induction diminue donc l'effet du noyau, c'est-à-dire qu'elle augmente le courant dans la bobine pleine, sans toutefois le ramener à ce qu'il était dans la bobine vide, puisqu'on a toujours $\beta > \delta > \gamma$ ou $B > D > C$. Quand la bobine est vide, j'ai déjà dit que l'effet de l'induction était insensible.

Voici, je pense, l'explication naturelle de ces phénomènes.

Au moment où le courant inducteur commence dans le premier fil de la bobine, il s'établit dans le second, s'il est fermé, un courant induit inverse. Celui-ci réagit sur le circuit inducteur et y produit deux courants de second ordre égaux et de sens contraire, et dont, par conséquent, l'action sur la boussole est nulle. Un effet semblable résulte de la réaction du courant induit direct qui accompagne la rupture du circuit inducteur; mais il n'y a pas lieu d'en parler, puisque, en ce moment, le circuit inducteur, étant rompu, ne peut pas recevoir d'induction.

Ainsi, l'influence de l'induction sur la bobine vide doit être nulle, et c'est ce que l'expérience confirme.

Mais il n'en sera plus de même si la bobine est pleine, car l'influence de l'induction sur l'aimantation du noyau ne peut pas être nulle. Quand le courant inducteur se ferme, le courant induit inverse qui se produit dans le second fil diminue un peu l'aimantation du noyau ; puis, lorsque peu de temps après le circuit inducteur est rompu, le courant induit de rupture, qui est direct, vient, au contraire, renforcer cette aimantation. Cette fois, les deux effets ne sont plus égaux ; car, en plaçant un électro-aimant sur le circuit induit, il est facile de s'assurer que le courant induit direct a une action prépondérante sur l'aimantation. Ainsi, on peut affirmer que *l'induction augmente l'aimantation du noyau.* Il faut ajouter qu'elle la prolonge, car le courant induit aimante le noyau pendant l'interruption du courant inducteur. Ainsi, *les variations de l'aimantation sont moindres* lorsque l'induction a lieu, et comme ce sont ces variations dans le magnétisme du noyau qui seules produisent le contre-courant, il en résulte que ce contre-courant sera affaibli ou que l'intensité du courant interrompu sera augmentée par l'induction : ainsi, on aura $D > C$. Mais ces variations, pour être diminuées, ne seront pas annulées ; le contre-courant, pour être affaibli, ne sera pas anéanti, l'induction ne supprimera pas complétement l'effet du noyau, et on aura toujours $D < B$.

Cette explication du rôle de l'induction est justifiée par plusieurs expériences.

La bobine pleine agit plus fortement sur une boussole, lorsqu'il y a induction, que lorsque le second fil est ouvert. Un morceau de fer qu'on approche du noyau est plus fortement attiré. L'aimantation est donc plus forte dans le premier cas que dans le second.

Un fil de fer que l'on tient à la main dans la bobine est

fortement agité quand l'induction n'a pas lieu; il reste en repos dès que l'induction se produit.

De la limaille de fer placée sur le noyau forme autour de lui une couronne dont les fleurons sont vivement agités dans le premier cas, et très-peu dans le second.

Quand la limaille est placée au centre de la base du noyau, elle y reste, si l'induction a lieu; elle se porte vivement à la circonférence, s'il n'y a pas d'induction.

Une feuille de tôle placée sur la bobine est violemment agitée si l'induction n'a pas lieu; elle reste en repos dès que l'induction se produit.

Le noyau de la grosse bobine étant creux, si l'on place sur lui une feuille de tôle arrondie qui ne bouche qu'en partie le trou central, on entend un son comme celui d'une harpe éolienne; ce son disparaît dès que l'induction a lieu.

Toutes ces expériences, dont quelques-unes sont fort jolies, démontrent surabondamment que l'induction dans le second fil de la bobine rend le magnétisme du noyau plus constant : il en résulte forcément un affaiblissement du contre-courant, et par suite un renforcement du courant interrompu.

§ VII. — Variations de l'étincelle des courants interrompus.

Chaque fois que la pointe de l'interrupteur sort du mercure, le courant est interrompu, et il se produit dans l'alcool qui surmonte le mercure une étincelle accompagnée de bruit et de lumière.

Le bruit de l'étincelle augmente par l'introduction de la bobine dans le circuit, et diminue par l'induction, qui le réduit presque à rien. Le noyau agit très-différemment, suivant les cas. Il diminue le bruit si la bobine est forte; il l'augmente si elle est faible : ainsi, avec la bobine à huit fils, le noyau rend l'étincelle plus bruyante si l'on emploie

moins de quatre fils; il la rend plus silencieuse si l'on en emploie plus de six.

La lumière de l'étincelle varie dans le même sens que le bruit qui l'accompagne.

On sait que l'étincelle galvanique est due principalement à la tension de l'extra-courant, et cette tension dépend de lois connues, qui permettent de prévoir les variations de l'étincelle dans des conditions données. Je n'insisterai donc pas sur l'explication des phénomènes précédents, mais j'appellerai l'attention des physiciens sur d'autres phénomènes singuliers que j'ai observés avec la bobine de Ruhmkorff.

Plaçons sur le trajet du courant de la pile deux bobines en même temps : d'abord notre grosse bobine à un fil B, puis une petite bobine de Ruhmkorff (le modèle de 200 francs), et interrompons le courant soit au moyen de l'interrupteur à mercure, soit au moyen de l'interrupteur à marteau que porte la bobine de Ruhmkorff; chaque interruption fait naître dans le fil fin de cette bobine un courant induit que nous ferons passer dans un tube de Geissler.

Si l'on supprime le marteau de la bobine de Ruhmkorff pour interrompre le courant au moyen de l'interrupteur à mercure, on voit une belle lumière dans le tube de Geissler, lorsque la bobine B est vide; l'introduction du noyau dans cette bobine diminue cette lumière en même temps que l'intensité du courant mesuré à la boussole; l'induction sans noyau ne fait à peu près rien; l'induction avec noyau ramène la lumière et l'intensité à peu près à ce qu'elles étaient avec la bobine vide. Ces faits pouvaient être prévus d'après ce qui précède.

Mais il n'en est plus de même si l'interruption est produite au moyen du marteau de la bobine de Ruhmkorff. Avec des courants un peu forts, le noyau éteint la lumière et affaiblit le bruit du marteau. L'induction augmente la lumière du tube et le bruit du marteau, aussi bien quand

la bobine est vide que lorsqu'elle est pleine. De plus, l'intensité du courant inducteur mesurée à la boussole est augmentée et non plus diminuée par l'introduction du noyau; elle est diminuée et non plus augmentée par l'effet de l'induction dans la bobine B. Voici quelques nombres obtenus avec une pile de cinq éléments, qui donneront une idée de ces variations :

ÉTAT DE LA BOBINE B.	LUMIÈRE du tube de Geissler.	BRUIT du marteau.	DÉVIATION de la boussole.	INTENSITÉ du courant.
Vide sans induction..	Lumière faible.	Bruit médiocre.	$\alpha = +1°,5$	1,026
Vide avec induction.	Lumière vive.	Bruit fort.	o	1
Pleine sans induction.	Lumière nulle.	Bruit faible.	+34	1,674
Pleine avec induction.	Lumière vive.	Bruit fort.	o	1

Je me contenterai de citer ces phénomènes singuliers sans en donner d'explication.

§ VIII. — Théorie mathématique des courants interrompus, d'après M. Helmholtz.

Lorsque j'ai entrepris les expériences dont je viens de rendre compte, j'ignorais l'existence du beau Mémoire de M. Helmholtz, qui date cependant déjà de 1851 [1]. Comme la théorie qu'il renferme est capitale dans la question qui nous occupe, je vais tâcher de l'exposer sommairement, et je la comparerai ensuite avec les résultats que j'ai obtenus.

M. Helmholtz admet que l'extra-courant de rupture n'a pas d'effet dynamique, c'est-à-dire qu'il est sans effet sur la boussole qui mesure le courant interrompu, et que l'affai-

[1] *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIII, p. 505. — *Voyez* aussi le *Traité du Galvanisme*, de Wiedemann, t. II, p. 740.

blissement de celui-ci est dû uniquement au contre-courant qui prend naissance au moment de la fermeture du circuit. Considérons ce qui se passe entre deux interruptions consécutives, et comptons le temps x à partir du moment où la pointe de l'interrupteur pénètre dans le mercure; ce temps x variera depuis o jusqu'à t, t étant la durée du courant ou le temps pendant lequel la pointe de l'interrupteur, plongeant dans le mercure, ferme le circuit. A chaque instant x le courant aura une intensité variable y, égale à celle du courant principal diminuée de celle du contre-courant.

Le courant principal produit par n éléments de force électromotrice E dans une résistance R a pour intensité $\frac{nE}{R}$.

Le contre-courant a une force électromotrice variable qui, d'après les lois connues de l'induction, est proportionnelle à la dérivée de l'intensité par rapport au temps; si donc on désigne par q un coefficient constant, cette force électromotrice sera à chaque instant égale à $q\frac{dy}{dx}$, et comme ce courant circule également dans le circuit de résistance R, il aura pour intensité $\frac{q}{R}\frac{dy}{dx}$.

Le courant résultant qui agit sur la boussole est donc

$$y = \frac{nE - q\frac{dy}{dx}}{R}.$$

Une première intégration fait connaître la valeur de y, qui est, en désignant par e la base des logarithmes népériens :

$$y = \frac{nE}{R}\left(1 - e^{-\frac{R}{q}x}\right).$$

Et comme $\frac{nE}{R}$ représente le courant continu que nous

avons appelé A, nous écrirons

$$y = A\left(1 - e^{-\frac{R}{q}x}\right).$$

y étant l'intensité à l'instant x, ydx sera la quantité d'électricité transportée dans un temps infiniment petit, et une nouvelle intégration donnera celle qui est transportée pendant toute la durée t du courant :

$$\int_0^t y\,dx = A\left[t - \frac{q}{R}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q}}\right)\right].$$

Cette expression se compose de deux parties : la première At représente la quantité d'électricité transportée par le courant principal, et la seconde $-\frac{Aq}{R}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q}}\right)$, celle qui est mise en mouvement par le contre-courant. Celle-ci se réduit à $-\frac{Aq}{R}$, quand l'exponentielle est nulle. Que signifie cette condition analytique? Elle signifie que le temps t est assez grand pour que la quantité d'électricité transportée par le contre-courant soit arrivée à une valeur constante, ou pour que le contre-courant ait eu le temps de s'établir complétement, de naître et de mourir. Ainsi donc, dire que l'exponentielle est nulle, c'est dire que la durée du courant interrompu est plus grande que celle du contre-courant qui s'établit au moment de la fermeture du circuit. Quand cette condition est remplie, le contre-courant est total et égal à $-\frac{Aq}{R}$; il a donc une force électromotrice Aq proportionnelle à l'intensité A du courant principal. Telle est la loi d'Edlung, et l'on voit comment elle se déduit de la théorie générale de l'induction.

Si le courant est interrompu p fois par seconde, la quantité d'électricité qui circulera dans chaque seconde sera égale à p fois celle qui correspond à chaque interruption, et nous aurons pour l'intensité du courant, mesurée au

moyen de la boussole des tangentes ou du voltamètre :

$$p\int_0^t y\,dx = Ap\left[t - \frac{q}{R}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q}}\right)\right].$$

La résistance R étant trop difficile à déterminer, éliminons-la; nous la remplacerons donc par sa valeur $\frac{nE}{A}$, et nous aurons, pour exprimer nos divers courants, les formules suivantes :

Courant continu :

$$A = \frac{nE}{R};$$

Courant interrompu sans bobine ou sans contre-courant, $q = 0$:

$$I = ptA;$$

Courant interrompu dans la bobine vide, q est petit;

$$B = I - \frac{A^2pq}{nE}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q}}\right);$$

Courant interrompu dans la bobine pleine, q' étant un coefficient $> q$:

$$C = I - \frac{A^2pq'}{nE}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q'}}\right).$$

Les trois dernières équations donnent par soustraction

$$\frac{n(I - B)}{pA^2} = \frac{q}{E}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q}}\right),$$

$$\frac{n(I - C)}{pA^2} = \frac{q'}{E}\left(1 - e^{-\frac{Rt}{q'}}\right).$$

Il faut maintenant distinguer deux cas.

Premier cas. — Le contre-courant a le temps de s'établir complétement, ou, ce qui revient au même, le temps t est assez grand pour que les exponentielles soient nulles.

On a alors simplement

$$\frac{n(I-B)}{pA^2}=\frac{q}{E}\qquad=\text{const.},$$

$$\frac{n(B-C)}{pA^2}=\frac{q'-q}{E}=\text{const.}$$

La première condition est à peu près satisfaite dans nos expériences sur la bobine vide, qui malheureusement sont les moins précises; mais la seconde ne se vérifie pas pour la bobine pleine, car nous avons trouvé que ce n'est pas $\frac{n(B-C)}{pA^2}$ qui est constant, mais $\frac{n(B-C)}{pAC}$. Il en faut conclure que, pendant un trentième de seconde que duraient habituellement nos courants interrompus, le contre-courant avait le temps de s'établir complétement lorsque la bobine était vide, et ne l'avait plus lorsque la bobine était pleine. Cette différence n'a rien qui doive nous surprendre, car l'exponentielle $e^{-\frac{Rt}{q}}$ est d'autant plus petite que q est plus petit, et comme ce coefficient est plus grand dans le second cas que dans le premier, on voit que, pour une même durée du courant interrompu, cette exponentielle peut prendre une valeur qui est négligeable si la bobine est vide, et qui ne l'est plus quand la bobine est pourvue de son noyau.

Deuxième cas. — Le contre-courant n'a pas le temps de s'établir, ou, ce qui, revient au même, le temps t n'est pas assez grand pour que les exponentielles soient nulles. On est alors obligé d'employer les équations générales, dans lesquelles on peut remarquer cependant que, d'après ce qui précède, $e^{-\frac{Rt}{q}}$ est nul pour la bobine vide, de sorte qu'on trouve pour la bobine pleine :

$$\frac{n(B-C)}{pA^2}=\frac{q'-q}{E}-\frac{q'}{E}e^{-\frac{Rt}{q'}}.$$

L'expérience prouve que le premier membre n'est pas constant, et la formule nous indique dans quel sens il doit varier. Si nous mettons en évidence les diverses quantités qui entrent dans R, les résistances ρ, s et r des éléments de la pile, des conducteurs et du rhéostat, nous trouverons :

$$\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{A}^2} = \frac{q'-q}{\mathrm{E}} - \frac{q'}{\mathrm{E}} e^{-\frac{(n\rho+s+r)t}{q'}}.$$

L'exponentielle décroît à mesure que n et r augmentent; donc la fonction $\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{A}^2}$ doit croître avec n et r. C'est précisément ce que l'expérience confirme. Voici, en effet, pour une même valeur de p, quelles ont été les valeurs de $\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{\mathrm{A}^2}$ dans les expériences rapportées § IV :

Valeurs de $n\frac{(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{\mathrm{A}^2}$ *pour* $p = 16,7$.

n	$r=0$	$r=3$	$r=6$	$r=10$	$r=15$	$r=22$	$r=45$
2	0,322	0,378	0,432	0,482	0,532	»	»
3	0,363	0,423	0,456	0,531	0,558	0,573	0,651
4	0,400	0,468	0,500	0,548	0,584	0,608	0,668
5	0,420	0,475	0,525	0,570	0,600	0,620	0,680
6	0,527	0,510	0,543	0,591	0,623	0,644	0,685

Ainsi donc, si $\frac{n(\mathrm{B}-\mathrm{C})}{p\mathrm{A}^2}$ n'est pas constant dans mes expériences, cette fonction varie conformément à la théorie de M. Helmholtz. Il en est de même de la fonction $\frac{n(\mathrm{I}-\mathrm{C})}{p\mathrm{A}^2}$, comme le montrent les expériences dans lesquelles j'ai mesuré directement I.

C'est cependant cette fonction que M. Cazin a trouvée constante, si l'on en juge seulement par les expériences

rapportées dans son premier *Mémoire sur les courants interrompus* (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 564, 26 septembre 1864). Voici, en effet, les nombres qu'on en déduit (le courant 1 dégage 1[cc] d'hydrogène par minute) :

A	$R=\frac{nE}{A}$	$i=\frac{I}{A}$	$c=\frac{C}{A}$	p	$t=\frac{i}{p}$	$\frac{n(I-C)E}{pA^2}$
cc 4,54	140	0,554	0,471	5,85	0",095	1,984
4,46	57	0,715	0,410	8,70	0,082	2,000
4,60	57	0,650	0,423	6,40	0,101	2,028
4,37	139	0,700	0,567	9,30	0,075	1,961
2,56	237	0,684	0,607	9,30	0,073	1,961

Mais ce tableau montre immédiatement que les expériences de M. Cazin et les miennes ont été faites dans des conditions toutes différentes :

1° Dans les premières, le courant interrompu I a varié de 0,55 à 0,70; dans les miennes, il était en général de 0,56;

2° Dans les premières, le nombre p d'interruptions par seconde était petit : il a varié de 5,8 à 9,3; chez moi, il était le plus souvent de 16,7;

3° La durée t du courant interrompu était plus grande chez M. Cazin : elle a varié de 7 à 10 centièmes de seconde, tandis que dans mes expériences elle était en général de 3 centièmes de seconde seulement;

4° L'effet de la bobine à noyau était moindre : $\frac{C}{A}$ a varié de 0,4 à 0,6, tandis que, chez moi, ce rapport a toujours été inférieur à 0,4, et pour les petites résistances il tombait au-dessous de 0,2.

Il paraît donc que M. Cazin, guidé par la formule de M. Helmholtz, a cherché à se placer dans le cas le plus

simple prévu par la théorie, tandis que moi, qui n'avais pas de guide, je suis tombé sur le cas le plus compliqué. En étudiant le même sujet, nous sommes arrivés à des résultats très-différents. Nos expériences auront chacune leur utilité propre; celles de M. Cazin prouvent que la formule de M. Helmholtz permet de calculer les courants interrompus toutes les fois que le contre-courant a le temps de s'établir, et les miennes font voir que, si cette condition n'est pas remplie, la même formule ne peut plus qu'indiquer d'une manière générale les variations de ces courants.

NOTE SUR UN NOUVEAU VOLTAMÈTRE;

PAR M. BERTIN.

Quand on prend pour unité le courant capable d'extraire de l'eau 1 milligramme d'hydrogène par minute, on suppose implicitement que tous les courants seront mesurés avec le voltamètre ou avec des instruments qui lui sont comparés. Le voltamètre est donc l'appareil type pour la mesure des courants. Malheureusement il a de nombreux défauts : il est peu précis, parce que le volume d'hydrogène varie avec la manière dont la cloche qui le recueille est placée sur l'électrode négative, et il est peu commode, parce que, après chaque mesure, il faut de nouveau remplir la cloche de liquide et, par suite, plonger ses doigts dans l'eau acidulée. Ces deux défauts n'existent pas dans le voltamètre que je vais décrire.

La partie caractéristique du nouvel instrument (*fig.* 5, *Pl. I*), est une cloche divisée terminée par un tube capillaire surmonté d'une ampoule. A cette ampoule est soudé un tube ordinaire de chimie T, qui se recourbe pour venir s'appuyer sur la planchette du support S, où il est main-

tenu par une pièce à charnière fermée en R. Il s'introduit dans un tube de caoutchouc, qui peut être à volonté ouvert ou fermé au moyen d'une de ces pinces à ressort K, si connues maintenant dans les laboratoires. Cette pince se glisse à poste fixe dans une ouverture rectangulaire pratiquée dans la planchette qui supporte le tube. Si la cloche plonge dans l'eau par sa partie inférieure, et qu'on aspire avec la bouche par l'extrémité du tube de caoutchouc, en pressant avec les doigts sur les deux boutons de la pince K, on remplira facilement cette cloche de liquide jusqu'au milieu de l'ampoule qui la surmonte. En abandonnant les boutons de la pince, le tube de caoutchouc se trouvera fermé et la cloche restera pleine de liquide. Si alors on dégage à sa partie inférieure un gaz quelconque, on voit le liquide baisser dans la cloche; mais le tube capillaire reste plein, et le volume du gaz est délimité, comme si la cloche était hermétiquement fermée. Grâce au tube capillaire qui la termine, la cloche jouit donc de deux propriétés précieuses : quand le tube de caoutchouc est ouvert, elle est ouverte aussi et peut se remplir de liquide par aspiration; quand le tube de caoutchouc est fermé, s'il y a du liquide dans le tube capillaire, la cloche est fermée, comme si le verre était fondu à sa partie supérieure. Si quelques bulles de gaz passent dans l'ampoule, c'est que le tube capillaire n'est pas assez étroit; l'introduction d'un fil de platine dans ce tube suffit pour lui rendre la section convenable.

Quand la cloche sera pleine de gaz, une nouvelle aspiration la remplira de liquide et permettra de faire une nouvelle expérience. Il est vrai que cette aspiration amènera dans la bouche de l'opérateur le gaz de la cloche; mais, comme ce gaz doit être de l'hydrogène pur, et que d'ailleurs on ne l'introduit pas dans les poumons, il n'en résulte aucun inconvénient. La cloche est entourée d'un manchon plein d'eau destinée à refroidir le gaz ou au moins à prendre sa température au moyen du thermomètre *t*.

La cloche avec son manchon forme la partie supérieure du voltamètre : elle se place sur le couvercle du vase V, qui contient l'eau que le courant doit décomposer. Ce vase n'est autre chose que la partie supérieure d'un flacon à large goulot, qui a été coupé en deux. Le goulot a été fermé par un bouchon, à travers lequel on a fait passer deux fils de platine; une épaisse couche de mastic, coulé intérieurement par-dessus le bouchon, les isole complétement l'un de l'autre. A sa partie supérieure le vase est fermé par un couvercle métallique percé de deux trous : l'un gros, pour laisser passer la cloche, et l'autre plus petit *e*, pour laisser dégager l'oxygène.

Le vase V repose sur le tablier d'une sorte de pont en bois, qui est percé d'une ouverture destinée à laisser passer le goulot et les fils de platine *o* et *h*. Ces fils descendent dans deux bornes O et H, fixées sous l'arche du pont dans la planche qui supporte tout l'appareil. De ces deux bornes, la première O communique avec le bouton P, auquel on attache le pôle positif de la pile, et la seconde H avec l'interrupteur à ressort I, qui communique à volonté avec le bouton N, pôle négatif de la pile.

Pour mesurer un courant avec ce voltamètre, on procède de la manière suivante. Si, tenant de la main gauche un compteur à secondes, et de la main droite la manette de l'interrupteur I, qui est ouvert, on pousse le ressort sur le bouton N juste au moment où l'on pointe sur le compteur, on aura l'instant précis du commencement du courant. L'oxygène s'échappera par l'ouverture *e* et l'hydrogène se dégagera dans la cloche, dont le niveau baissera progressivement jusque dans le voisinage de la division inférieure, qui, dans notre appareil, est marquée 80 (8 centimètres cubes); on pointera alors sur le compteur en même temps qu'on ouvrira l'interrupteur, et l'expérience sera terminée.

Le compteur fait connaître en secondes le temps *t* pendant lequel le gaz s'est dégagé, la lecture de la cloche donne

son volume U en dixièmes de centimètre cube, le thermomètre fait connaître sa température θ; en retranchant de la pression atmosphérique celle de la colonne liquide soulevée, évaluée en mercure, on a sa pression H, et alors, si l'on désigne par f la tension de la vapeur d'eau, on a pour le volume d'hydrogène normal que le courant dégagerait dans une minute :

$$V^{cc} = 6\,\frac{U}{t}\cdot\frac{H-f}{760}\cdot\frac{1}{1+\alpha\theta}.$$

La plus grande incertitude porte sur f. Quoique l'eau employée soit fort peu acidulée, il n'est pas évident que sa vapeur ait la même tension que celle de l'eau pure, et j'ai cherché à éclaircir ce point par l'expérience.

Ayant placé, l'une à côté de l'autre, sur le mercure deux cloches divisées n° 1 et n° 2, j'y ai introduit deux volumes d'hydrogène sec, tels que le niveau du mercure fût le même dans les deux cloches; le rapport des poids des deux gaz était alors le même que celui de leurs volumes, qui se mesuraient facilement : ce rapport a été trouvé $r = 1{,}1275$. J'ai ensuite introduit quelques centimètres cubes d'eau distillée dans la cloche n° 1, et quelques centimètres cubes de l'eau acidulée de mon voltamètre dans la cloche n° 2; puis, ayant entouré les deux cloches d'un grand manchon plein d'eau, dont je faisais varier la température, je mesurais les volumes V et V' et les pressions H et H' de mes deux gaz à une température donnée. En appelant f et f' les tensions de la vapeur émise par l'eau pure et par l'eau acidulée, j'avais, par conséquent,

$$r = \frac{V'}{V}\cdot\frac{H'-f'}{H-f},$$

équation d'où je déduisais f', connaissant f.

Quoique ce procédé soit peu précis, il est suffisant pour constater que f' est toujours très-peu inférieur à f. La faiblesse de ces différences m'a fait penser à essayer ici l'ap-

plication de la loi de Dalton; j'ai donc dû déterminer la température d'ébullition de l'eau acidulée.

J'ai observé à cette occasion que l'ébullition de l'eau acidulée au dixième dans un ballon de verre lui donnait la propriété de retarder de plusieurs degrés le point de l'ébullition de l'eau pure. Le fait était connu pour l'acide sulfurique et ses dissolutions concentrées, mais je ne m'attendais pas à l'observer avec une dissolution aussi étendue que celle que j'employais. Il est clair, d'après cela, que les ballons de verre doivent être rejetés quand il s'agit de déterminer la température d'ébullition des liquides. J'ai donc employé un creuset de platine chauffé dans un bain de sable, et j'ai trouvé que l'eau y entrait en ébullition à 100 degrés, et l'eau acidulée à 101°, 5.

Ainsi donc la différence des températures d'ébullition de l'eau acidulée et de l'eau pure est de 1°, 5. Il en faut conclure, d'après la loi de Dalton, que l'eau acidulée émet à la température θ degrés des vapeurs dont la tension est la même que celle de la vapeur d'eau à $\theta^{\circ} - 1^{\circ}, 5$. Ce résultat s'accorde assez bien avec mes expériences, sans que cependant je puisse affirmer qu'elles le confirment complétement, parce qu'elles ne sont pas assez précises.

Revenons à notre voltamètre. Nous avons dû chercher quelle était la tension de la vapeur d'eau mêlée à l'hydrogène à θ degrés, et nous avons trouvé qu'elle était la même que celle de l'eau pure à $\theta^{\circ} - 1^{\circ}, 5$. La différence n'est pas considérable, elle est d'à peu près 2 millimètres entre les températures de 20 à 25 degrés auxquelles j'opérais. Il en résulte sur le volume calculé une erreur qui est au maximum de $\frac{2}{H - f}$. Comme $H - f$ est en moyenne de 720, cette erreur est de $\frac{1}{360}$ du volume mesuré, qui est d'à peu près 80 divisions; elle s'élève donc encore à plus d'un cinquième de division, et par conséquent elle n'est pas complétement négligeable.

C'est à l'aide de ce voltamètre que j'ai déterminé le coefficient de ma boussole des tangentes. Quand le cercle de cette boussole est orienté à 45 degrés du méridien magnétique, comme je l'emploie toujours ([1]), il suffit d'y faire passer le courant qui traverse le voltamètre, et, après avoir mesuré V et α, de poser

$$0,0876\,V = m(1 + \tang\alpha),$$

le premier membre représentant en milligrammes le poids de l'hydrogène dégagé par minute.

Trente expériences m'ont donné pour m des nombres qui ont varié de 0,432 à 0,442, et dont la moyenne était 0,437. C'est par ce nombre qu'il faut multiplier $1 + \tang\alpha$ pour avoir en milligrammes le poids d'hydrogène dégagé par minute, c'est-à-dire l'intensité absolue du courant.

APPAREIL POUR LA ROTATION ÉLECTRO-MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES;

PAR M. BERTIN.

Dans les expériences sur les rotations électromagnétiques, telles qu'on les répète dans les cours de physique depuis Ampère, on fait agir un courant ou un aimant fixe sur un conducteur linéaire mobile, sur un fil de cuivre traversé par le courant. M. de la Rive a imaginé de remplacer le fil métallique par le trait de feu que forme l'étincelle d'induction dans un vide imparfait. Mais, lorsque le vide est poussé très-loin, l'étincelle, au lieu de se concentrer en un trait de peu de largeur, s'étalle en une large nappe qui n'obéit plus à l'action de l'aimant, ou tout au moins qui

([1]) *Voir* mon *Mémoire sur les courants interrompus*, p. 28.

n'obéit plus en suivant les lois d'Ampère, ainsi que l'a remarqué M. Plucker.

Il semblerait donc que, dans les deux cas, la forme linéaire du courant mobile est une condition indispensable à la réussite de ces expériences; mais il n'en est rien : la rotation électromagnétique se produit tout aussi bien dans un conducteur indéfini. Que l'on remplace le fil mobile d'Ampère par une large capsule en cuivre renversée, pouvant tourner sur une pointe soudée en son milieu, et l'on verra la capsule se mouvoir avec la même facilité que le fil et suivant les mêmes lois. La résistance opposée par les meilleurs conducteurs au mouvement de l'électricité suffit pour expliquer le mouvement communiqué aux molécules matérielles par des actions qui s'exercent sur le fluide électrique seul.

Les liquides traversés par les courants nous offrent des phénomènes du même genre. Lorsqu'ils sont renfermés dans un vase annulaire entre des électrodes concentriques, le courant qui les traverse peut se mouvoir dans toutes les directions; mais lorsqu'une action extérieure tend à le faire tourner, il ne peut obéir à cette force qu'en entraînant le liquide avec lui, et c'est ainsi que sé produit la rotation électromagnétique. Cette rotation sera d'autant plus facile que le liquide aura moins de masse et sera plus résistant, et voilà pourquoi il convient de remplacer le mercure, sur lequel Davy expérimenta le premier en 1823, par les dissolutions aqueuses, dont la rotation a été observée pour la première fois en 1826 par Schweigger.

Ces expériences sont donc déjà vieilles de plus de quarante ans; elles ont été l'objet de nombreux travaux [1], elles forment un complément indispensable des expériences

---

[1] *Voir* mon *Mémoire sur la rotation électromagnétique des liquides*, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 304.

d'Ampère, elles se prêtent mieux que ces dernières à la vérification des lois de l'électromagnétisme, enfin elles piquent aussi vivement la curiosité que n'importe quel phénomène électrodynamique, et cependant elles n'ont pas encore pris la place qui leur est due, je crois, dans l'enseignement de la physique. C'est dans l'espoir de contribuer à leur vulgarisation que je vais décrire un appareil simple à l'aide duquel les professeurs peuvent montrer à leur auditoire les phénomènes fondamentaux de la rotation électromagnétique des liquides.

La *fig.* 7, *Pl. I*, est une vue perspective de mon appareil; la *fig.* 8 en offre une coupe verticale à l'échelle d'environ un quart de la grandeur naturelle; la *fig.* 6 représente le commutateur isolé, sur lequel nous allons d'abord nous arrêter un instant.

Ce commutateur a, sur tous les autres instruments de ce genre, l'avantage d'indiquer clairement le sens du courant. La pièce mobile est un disque en bois dur ou en caoutchouc durci, sur lequel sont vissées deux lames de cuivre : l'une est dirigée suivant un rayon du disque; l'autre, courbée en fer à cheval, entoure la première. Ces deux lames débordent la circonférence du disque et forment sur sa tranche trois bourrelets métalliques, qui, par suite de la rotation du commutateur, viennent presser contre les deux ressorts R et R', mais qui à l'état de repos ne les touchent ni l'un ni l'autre. Ces deux ressorts communiquent avec les deux bornes A et B, auxquelles on attache les deux bouts du fil dans lequel on veut lancer le courant. Les deux pôles de la pile sont fixés à deux autres bornes P et N : la première, marquée +, reçoit le pôle positif et communique avec l'axe du disque et, par suite, avec la lame centrale sur laquelle une flèche indique le sens du courant; la seconde, marquée —, reçoit le pôle négatif : elle communique avec le fer à cheval, tantôt par une lame, comme dans la *fig.* 6, et tantôt directement,

comme dans la *fig*. 7. Le disque est mobile autour de son centre, et il peut être tourné au moyen d'un manche dont le mouvement est limité par les deux chevilles C et C'. Quand il est appuyé contre ces chevilles, le circuit est fermé, et le ressort positif est toujours indiqué par la flèche.

Revenons maintenant à notre appareil des *fig*. 7 et 8. On y voit tout d'abord que le vase annulaire V est entouré d'une bobine extérieure G et traversé par un électro-aimant intérieur H.

Le vase annulaire VV est entièrement en verre; on y verse un mélange formé de 20 à 30 parties en volume d'eau pour une d'acide sulfurique et une d'acide nitrique, ou tout autre liquide ne donnant pas un dégagement de gaz trop abondant. On fait flotter sur cette eau de petits disques en liége, noircis à la fumée de l'essence de térébenthine, et portant de petits pavillons *pp*, destinés à montrer au dehors le mouvement du liquide. Dans le vase sont placés les deux électrodes annulaires *e* et *i*, qui communiquent, par des fils de cuivre recourbés, avec les deux colonnes métalliques E et I; les bouts de ces fils ont des grosseurs différentes, de telle sorte qu'on ne puisse pas les changer de place, et par conséquent le bouton marqué E est toujours fixé à l'électrode extérieure, et celui qui est marqué I est toujours sur l'électrode intérieure. Les colonnes qui portent ces deux boutons sont vissées par le bas sur deux lames métalliques qui aboutissent aux ressorts du commutateur, et sur lesquelles sont gravés les mots *centripète* et *centrifuge*. Il en résulte que la flèche du commutateur indique toujours par le mot vers lequel est dirigée sa pointe le sens du courant dans le liquide.

C'est sur ce courant mobile que l'on fait agir, soit séparément, soit simultanément, le courant fixe extérieur de la bobine G et le courant intérieur de l'électro-aimant H. Le vase est porté par le rebord intérieur de la bobine G, et

celle-ci elle-même est supportée par deux colonnes métalliques SS′. Ces deux colonnes communiquent par le haut avec les bouts du fil de la bobine et par le bas avec deux lames aboutissant aux deux bornes A et B, dont la première est isolée, et dont la seconde communique avec l'axe du commutateur.

L'électro-aimant H est fixé sur une planchette mobile et son fil aboutit aux deux bornes C et D. Cette planchette peut être montée et descendue au moyen de deux glissières qui embrassent les colonnes E et I, et qui peuvent être maintenues au moyen de deux vis de pression K. Quand on la soulève, l'électro-aimant passe à travers le tube central du vase annulaire.

Les lettres A, B, C, D, E, I et N étant gravées sur les sept boutons ou vis de pression qui portent ces indications dans la figure, les expériences ne peuvent offrir aucune ambiguïté. Le pôle négatif d'une petite pile de 4 éléments sera toujours attaché au bouton N du commutateur; le courant sera alors dans le liquide centripète ou centrifuge, suivant que l'indiquera la flèche; le pôle positif sera attaché à l'une des bornes A, C ou D, suivant les effets que l'on voudra produire, et qui sont au nombre de trois principaux.

1° *Action de la bobine extérieure G.* — Attachez le pôle positif de la pile au bouton A : le courant entrera dans la bobine par la colonne de droite; par suite de l'enroulement du fil, il y circulera dans un sens qui, vu d'en haut, sera *gauche* ou en sens contraire des aiguilles d'une montre. Il sortira de la bobine par la seconde colonne, d'où il parviendra au commutateur. Suivant la manière dont le commutateur sera tourné, le courant traversera le liquide de la circonférence au centre ou réciproquement, et retournera à la pile par le bouton N. On verra alors les pavillons des flotteurs prendre une rotation *gauche* ou *directe,* si le courant dans le liquide est *centripète; droite* ou

inverse, si le liquide est traversé par un courant *centrifuge*.

2° *Action de l'électro-aimant intérieur H.* — Attachez le pôle positif de la pile en C et joignez D et B par un fil flexible : le pôle austral de l'électro-aimant sera en haut, c'est-à-dire que le courant y aura encore une circulation *gauche*, et alors :

1) Si l'électro-aimant est au-dessous du vase, le liquide tournera dans le même sens que précédemment ;

2) En montant l'électro-aimant, on trouvera une position où il n'agira plus, et les pavillons s'arrêteront ;

3) En le montant davantage, la rotation changera de signe et deviendra de sens contraire à ce qu'elle était avec la bobine extérieure.

3° *Action simultanée des deux bobines G et H dans le même sens.* — Si l'électro-aimant est inférieur au vase, attachez le pôle positif en C et réunissez D et A par un fil conducteur. Si l'électro-aimant est monté de manière que son milieu soit, par exemple, au niveau du liquide, attachez le pôle positif en D, et joignez A et C. La rotation sera alors de même sens que celle que produisait la bobine extérieure seule ; mais elle sera beaucoup plus rapide, surtout dans le second cas.

Je n'ai pas besoin d'indiquer ce qu'il faudrait faire pour obtenir l'action simultanée des deux bobines en sens contraire, ou bien pour observer l'action de la bobine intérieure seule, sans son noyau, ou enfin pour étudier l'action des aimants ordinaires sur le liquide électrolysé.

Quand on veut se livrer à une étude complète de ces phénomènes, il n'est pas besoin d'autre chose que d'un petit vase annulaire que l'on place dans toutes les positions possibles par rapport au courant qui doit agir sur lui. Il est facile de disposer les électrodes de manière que le courant traverse le liquide non plus horizontalement, mais dans une direction verticale ou oblique, à la volonté de l'expérimentateur.

On peut aussi se passer de vase annulaire. Que l'on plonge dans un liquide conducteur un fil de cuivre contourné en spirale et un second fil droit au centre de cette spirale, dès que ces deux fils seront en communication avec une pile, on verra le liquide tourner autour du fil central; mais le sens de la rotation ne variera plus cette fois avec le sens du courant : il dépendra seulement du sens de l'enroulement de la spirale, comme dans les anciens courants de Savary.

Dans cette dernière expérience, on a supprimé la bobine; on pourrait, si l'on voulait, supprimer encore la pile et obtenir la rotation du liquide d'une manière bien simple. Il suffirait de plonger dans l'eau une lame de cuivre cylindrique, et de la réunir par la partie supérieure avec un cylindre central en zinc. Il en résulterait un courant qui, dans le liquide, irait du zinc au cuivre et serait, par conséquent, centrifuge. Comme ce courant serait soumis à l'action de la terre, le liquide ne pourrait pas rester immobile, et on le verrait tourner lentement en sens contraire des aiguilles d'une montre.

APPAREIL POUR MONTRER L'ACTION DES AIMANTS CREUX;

PAR M. BERTIN.

Le cas le plus singulier de la rotation électromagnétique des liquides est celui que nous présentent les expériences faites avec les aimants creux. Ces expériences sont surtout intéressantes au point de vue de la théorie, car elles sont éminemment propres à rectifier les idées fausses, qui ont trop souvent cours, sur la constitution des aimants. Depuis qu'Ampère a démontré l'identité des solénoïdes et des aimants toutes les fois que la section est très-petite, on s'est

habitué peu à peu à étendre ce principe à des bobines et à des aimants de dimensions quelconques. En réalité, il est bien peu d'actions électromagnétiques dans lesquelles un aimant ne puisse être remplacé par une bobine et qui, par conséquent, puisse nous avertir de l'erreur que nous commettons en faisant cette substitution sans tenir compte des conditions fondamentales de la théorie. Les expériences sur les aimants creux sont précisément dans ce cas, et c'est là ce qui leur donne un intérêt tout particulier.

Dans mes recherches sur la rotation électromagnétique des liquides, j'ai été amené à reconnaître que, si les actions extérieures d'une bobine et d'un aimant polarisés de la même manière sont identiques, *leurs actions intérieures sont précisément de signes contraires*. J'ai expliqué ce résultat en rappelant que, d'après la théorie bien interprétée, les aimants dont la section n'est pas très-petite doivent être assimilés non pas à des solénoïdes, mais à des faisceaux de solénoïdes. Un aimant creux est donc un tube formé par des solénoïdes disposés parallèlement suivant les génératrices d'un cylindre, et il en résulte que les éléments de ces solénoïdes qui sont sur les deux parois du tube y forment des courants de sens contraire, ce qui n'aurait pas lieu dans une bobine creuse : de là la différence d'action des deux appareils (1).

On pouvait me dire que mon théorème sur les aimants creux était une conséquence toute naturelle de la théorie d'Ampère, et cependant ce n'est pas sa nouveauté que l'on a contestée : c'est son exactitude. J'ai dû alors l'appuyer par des expériences nouvelles (2). La plus curieuse est celle qui montre que la rotation électromagnétique d'un liquide dans l'intérieur d'une bobine creuse s'affaiblit et même disparaît complétement par l'introduction d'un cylindre

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 326.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 90.

en fer doux entre la bobine et le liquide. En voyant ce liquide passer du mouvement au repos, quand on introduit le noyau en fer, et reprendre son mouvement primitif dès qu'on l'enlève, on est bien forcé de reconnaître que la bobine et le noyau aimanté se contrarient mutuellement, et que, par conséquent, un aimant creux et une bobine creuse de même polarité exercent dans leur intérieur des actions électromagnétiques qui sont réellement de sens contraires.

C'est pour répéter cette expérience dans les cours de physique que j'ai disposé l'appareil représenté dans la *fig.* 9, *Pl. I.* Cet appareil se compose de plusieurs parties qui se démontent avec la plus grande facilité.

On y voit d'abord une planchette portant les communications P, N, A, B, C, D. P et N sont deux bornes à trous auxquelles on attache les pôles de la pile ; A et B sont des bornes à fentes destinées à recevoir deux lames soudées aux extrémités du fil de la bobine ; enfin C et D sont deux tubes fendus dans lesquels peuvent entrer deux tiges de cuivre soudées aux électrodes du vase à rotation.

Sur cette planchette, on pose d'abord le bloc en bois S destiné à supporter le vase. Ce bloc est pourvu d'un trou central et d'une rainure latérale pour laisser passer les deux tiges *c* et *d*.

Le vase annulaire V est formé de deux tubes concentriques mastiqués par le bas sur un disque en verre et soudés à deux tiges de cuivre qui viennent se placer dans les tubes C et D, lorsque le vase est en place. On y verse de l'eau acidulée ou du sulfate de cuivre, et on place sur ce liquide un flotteur formé par un anneau de liége noirci à la fumée, et qui porte deux tiges verticales réunies par une traverse horizontale. Cette traverse est percée en son milieu d'un petit trou par lequel on fait passer une aiguille fixée dans l'axe du tube central, et autour de laquelle le flotteur pourra tourner avec facilité.

Autour du vase, on place la bobine G. Les deux oreilles *a*

et *b*, soudées aux deux extrémités du fil, sont alors glissées dans les fentes des bornes A et B, où elles sont serrées par des vis de pression.

Tout étant disposé comme je viens de le dire, dès qu'on attache aux deux bornes P et N les pôles d'une petite pile de 4 éléments Bunsen, le courant, entrant, je suppose, en P, ira de P en A dans la bobine, d'où il sortira en B. La lame de cuivre BC le conduira ensuite à la tige centrale *c* du vase, d'où il se répandra dans le liquide; il en sortira par la paroi extérieure du vase, dont la tige le ramènera dans le tube D, et de là par la lame DN à la pile.

Le liquide tournera alors avec rapidité, et le flotteur soulevé par le liquide rendra son mouvement sensible en dehors de la bobine. Mais si, en ce moment, on saisit par son anse le gros tube en fer doux FF, et, qu'on l'introduise entre la bobine et le vase, on verra le flotteur se ralentir, puis s'arrêter pour reprendre sa course dès que le noyau sera enlevé.

J'ai construit encore un autre appareil dans lequel la bobine était placée entre deux vases annulaires sur lesquels son action pouvait être modifiée par l'introduction de deux cylindres en fer, l'un intérieur et l'autre extérieur. Le tube intérieur diminuait la rotation du liquide intérieur, comme nous venons de le voir, et augmentait celle du liquide extérieur. Le cylindre placé autour de la bobine produisait des effets qui étaient précisément inverses des précédents. Mais cet appareil, plus compliqué, est inutile pour la démonstration de la propriété essentielle des aimants creux, et on peut s'en tenir à celui que j'ai décrit précédemment.

SUR LES POLES ET LES POINTS NEUTRES DES AIMANTS;

Par M. BERTIN.

§ I. — Position des pôles dans les aimants.

La terre exerce sur tous les points des aimants des actions proportionnelles à l'intensité du magnétisme qui s'y trouve développé. Ces forces sont inégales, mais elles sont toutes parallèles entre elles, et, dans les parties aimantées de la même manière, elles sont en outre de même sens. Dans chaque moitié d'un barreau régulièrement aimanté, elles ont donc une résultante unique et un centre. Ce centre de forces, qu'on appelle le *pôle*, est pour ainsi dire le centre de gravité magnétique de chaque moitié du barreau : sa position ne dépend pas de l'intensité du magnétisme, mais uniquement de sa distribution.

Tout ce que nous savons sur la distribution du magnétisme dans les aimants et sur la détermination de leurs pôles, nous a été enseigné par Coulomb dans son septième Mémoire (1). Ce grand physicien a employé, dans ces recherches délicates, les deux méthodes générales qu'il avait imaginées pour l'étude des phénomènes électriques, la méthode de la balance et celle des oscillations. La première est à l'abri de toute critique, mais la seconde me paraît sujette aux plus graves objections.

Elle consiste, comme en sait, à faire osciller une petite aiguille horizontale devant les différents points d'un barreau aimanté vertical et très-voisin. On mesure ainsi l'action du barreau sur l'aiguille dans ses diverses positions, et on admet qu'elle est chaque fois proportionnelle à l'intensité magnétique de la tranche placée vis-à-vis l'aiguille d'épreuve. On élève alors en chaque point du barreau des

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences pour* 1789, p. 455.

perpendiculaires sur lesquelles on prend des longueurs proportionnelles aux actions observées, et en réunissant les extrémités de ces ordonnées par un trait continu, on obtient une courbe qui est censée représenter la distribution du magétisme, et qu'on appelle pour cette raison la *courbe des intensités*. Si cette courbe méritait réellement le nom qu'on lui a donné, la projection du centre de gravité de son aire sur le barreau serait précisément le pôle.

Mais est-il bien vrai que l'aiguille d'épreuve ne soit influencée que par la tranche du barreau qui se trouve vis-à-vis? On voit bien que l'action exercée par les autres tranches est plus faible, parce qu'elles sont plus éloignées et qu'elles agissent plus obliquement, mais on voit aussi que cette action ne doit être négligeable que si l'aiguille est très-près du barreau. Or c'est précisément une condition qui ne peut être remplie que d'une manière très-imparfaite. Dans ses premières expériences, Coulomb avait placé le barreau à 3 lignes de l'aiguille, mais il a dû les rejeter comme inexactes, parce que l'influence du barreau avait altéré le magnétisme de l'aiguille. Dans sa dernière expérience, qu'il donne comme définitive, et qui l'a conduit au tracé de la courbe devenue classique, le barreau était à 8 lignes de l'extrémité de l'aiguille, et comme il avait 2 lignes de diamètre et l'aiguille 6 lignes de longueur, on voit que le centre de l'aiguille d'épreuve était à 1 pouce de l'axe du barreau. Dans ces conditions, qui sont les seules possibles, l'action subie par l'aiguille est la résultante de toutes les actions exercées par tous les points du barreau; la courbe de Coulomb est la courbe des actions magnétiques et non la courbe des intensités; son ordonnée représente une intégrale qui est fonction de l'intensité, mais qui ne lui est pas proportionnelle.

Le calcul le montre immédiatement. Soit AB (*fig.* 13, *Pl. I*) un barreau que nous supposerons réduit à son axe et qui serait aimanté de O en A, suivant une loi quelconque. Soit

i l'intensité magnétique en un point M dont l'abscisse $OM = u$. L'action de l'élément du sur le pôle C de l'aiguille d'épreuve sera $\frac{idu}{\overline{MC}^2}$ et sa composante horizontale $idu\frac{CD}{\overline{MC}^3}$. En appelant b la distance constante du pôle C au barreau, x sa distance variable à l'horizontale du point O, et dy l'action de l'élément du, nous aurons donc :

$$dy = \frac{bidu}{[(u-x)^2 + b^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

L'action totale du barreau sur l'aiguille s'obtiendra en intégrant cette expression par rapport à u entre des limites convenables; mais il est clair que l'intégration ne pourra se faire que si la fonction i est connue.

D'après Coulomb, les barreaux courts sont aimantés dans toute leur longueur, et sur chaque moitié l'intensité est en chaque point proportionnelle à sa distance au milieu. Pour appliquer notre calcul à ces barreaux, il faut donc poser $i = au$ et intégrer entre $-l$ et $+l$, en désignant par $2l$ la longueur du barreau, ce qui donne

$$y = \frac{a}{b}\left(\frac{x(l-x) - b^2}{\overline{AC}} + \frac{x(l+x) + b^2}{\overline{BC}}\right).$$

Un aimant de 8 pouces de longueur et de 2 lignes de diamètre, comme ceux de Coulomb, serait un aimant court. Si donc nous supposons dans cette formule $l = 4$ et $b^2 = \frac{1}{2}$, nous serons à peu près dans les données de ses expériences. Or notre équation nous donnera la courbe IV de la *fig.* 11, tandis que la loi des intensités est représentée par la ligne I ou la droite OD. On voit tout de suite que les ordonnées de ces deux courbes ne sont pas proportionnelles et qu'il est impossible de les prendre l'une pour l'autre.

Si le barreau était très-long et qu'il ne fût aimanté que sur les 4 derniers pouces, on trouverait une courbe qui

s'éloignerait peu de la ligne IV, si ce n'est qu'elle ne rencontrerait plus le barreau au point O.

D'après Coulomb encore, les barreaux longs de 2 lignes de diamètre ne sont aimantés que sur une longueur de 4 à 5 pouces. La *fig.* 12 représente, pour un barreau de 10 pouces, une courbe d'intensité I assez voisine de celle de Coulomb. Elle est donnée par l'équation

$$i = 0,0858\,u + 0,0416\,u^2.$$

Si l'on calcule avec ces données (et toujours pour $b^2 = \frac{1}{2}$) la valeur de y, on trouve la courbe IV de la *fig.* 12, et en la comparant à la courbe I, on voit encore que les ordonnées y et i ne sont pas proportionnelles.

Les ordonnées des courbes I et IV sont réunies dans le tableau suivant :

ABSCISSES	NOMBRES PROPORTIONNELS AUX ORDONNÉES.				
x ou u	$l = 4$ i	Barreau de 8 pouces y	Barreau infini y	$l = 5$ i	Barreau de 10 pouces y
0	0	0	0,58	0	0
1	1	1,90	2,04	0,13	0,82
2	2	3,72	3,77	0,50	2,60
3	3	5,09	5,12	1,38	5,80
4	4	3,34	3,35	3,00	10,00
5	0	0,57	0,56	5,60	8,35
6	0	0,14	0,14	0,00	2,50

J'avais espéré pouvoir calculer i au moyen de y déterminé expérimentalement; mais j'ai été arrêté par des difficultés de calcul qu'il m'a été impossible de surmonter. Les expériences que j'ai faites m'ont conduit à des courbes dont le tracé diffère peu de la courbe IV. Elles ont pour caractère commun, que leurs ordonnées, après avoir crû jusqu'à un

maximum qui est atteint avant l'extrémité du barreau, décroissent ensuite rapidement au delà de cette extrémité, mais ne deviennent pas nulles : l'action du barreau se fait encore sentir, même lorsque son extrémité inférieure est à plus de 10 centimètres au-dessus du plan horizontal dans lequel l'aiguille oscille. De plus, la présence seule d'une tige d'acier non aimantée suffit pour changer les oscillations de l'aiguille. Ainsi, quand i est nul, y ne l'est pas, et ce fait seul, déjà constaté par Coulomb ([1]), suffit pour prouver que ces deux grandeurs ne sont pas proportionnelles.

De tout ce qui précède il faut conclure que la prétendue courbe des intensités ne fait pas réellement connaître la distribution du magétisme dans les barreaux aimantés, et que par conséquent elle ne peut pas nous apprendre quelle est la véritable position des pôles. Mais, heureusement, cette position peut être déterminée par une seconde méthode qui repose sur l'emploi de la balance de torsion, et qui, cette fois, n'est sujette à aucune objection.

Coulomb a récapitulé lui-même les résultats généraux de ses expériences au § XXIV de son Mémoire. Ceux qui nous intéressent le plus sont les suivants :

Dans les barreaux de même diamètre aimantés à saturation, l'intensité magnétique est la même à l'extrémité, quelle que soit leur longueur ;

La courbe des intensités magnétiques peut, dans la pratique, se calculer comme un triangle qui ne s'étend que depuis l'extrémité des barreaux jusqu'à une distance égale à vingt-cinq fois leur diamètre ;

Les *aimants longs*, ou ceux dont la longueur dépasse cinquante fois le diamètre, ont donc leurs pôles à pen près à 8 diamètres de leurs extrémités ;

Les *aimants courts*, ou ceux dont la longueur n'est pas

([1]) *Voir* sa cinquième expérience, § XVI, de son Mémoire.

égale à cinquante fois le diamètre, sont aimantés sur toute leur longueur proportionnellement à la distance de chaque élément au milieu de l'aimant, et ils ont leurs pôles au sixième de leur longueur à partir de chaque extrémité : la plupart des barreaux dont nous nous servons dans nos expériences sont dans ce cas.

§ II. — Des points neutres et des lignes neutres électromagnétiques.

Quand un courant agit sur un aimant au contact, si l'on déplace le courant parallèlement à lui-même le long de l'aimant, on trouve sur celui-ci des points où l'action devient nulle, puis change de signe : ce sont les *points neutres*. On les observe, par exemple, dans les deux expériences suivantes.

Première expérience. — Un courant vertical mobile autour d'un axe vertical se met en équilibre sous l'action de la terre et reste immobile tant qu'aucune cause n'agit sur lui. Si alors on fait glisser dans ce plan d'équilibre un aimant horizontal contre le milieu du courant, on observe tantôt une attraction, tantôt une répulsion, et vers les extrémités une action nulle en deux points qui sont les deux *points neutres*.

Deuxième expérience (expérience de Pouillet). — Faisons glisser un courant vertical le long d'une boussole horizontale mobile sur un pivot, et supposons, pour fixer les idées, que le courant soit ascendant, qu'il glisse le long de l'aimant du nord au sud, et que l'aiguille, vue par la pointe nord, soit à la gauche du courant. Nous observerons d'abord, à l'extrémité australe de l'aiguille aimantée, une *répulsion* qui diminuera de plus en plus jusqu'en un certain point où elle sera nulle ; ce sera un *premier point neutre*. Au delà de ce point le courant attire l'aimant, et cette attraction, qui croît d'abord très rapidement, décroît ensuite jusqu'au milieu de l'aiguille, où l'action redevient une se-

conde fois nulle : *second point neutre*. Le courant continuant à se déplacer du milieu de la boussole vers sa pointe boréale, l'*attraction* se manifeste de nouveau ; elle augmente d'abord lentement, puis elle décroît rapidement pour devenir nulle non loin de l'extrémité boréale où se trouve un *troisième point neutre*. A partir de ce point neutre, la répulsion se reproduit vers l'extrémité boréale, comme on l'a vu d'abord vers l'extrémité australe.

Si, au lieu de faire glisser le courant contre l'aimant, on le déplace parallèlement à lui-même dans l'espace, on trouvera, dans le plan horizontal qui contient l'aiguille, un certain nombre de points où l'action sera nulle : l'ensemble de ces points forme une *ligne neutre*.

Voilà l'expérience, et voici maintenant la théorie qu'on en donne habituellement. Soit AB l'aimant mobile autour de son centre O (*fig.* 10), et soit C la trace du courant vertical ascendant sur le plan horizontal qui contient l'aimant. Ce courant, que nous supposerons indéfini, exercera sur les deux pôles P et P′ des actions horizontales perpendiculaires aux droites CP, CP′, et en raison inverse de ces distances. Ces deux forces PF et P′F′ pousseront le pôle austral vers la gauche et le pôle boréal vers la droite du courant. Elles se décomposeront en quatre autres : les unes, PH et P′H′, dirigées suivant l'aimant, seront détruites par la résistance du pivot; les autres, PD, P′D′, normales à l'aimant, serviront à le faire tourner en sens contraire, et le laisseront en équilibre si $PD = P'D'$. Or si l'on mène la perpendiculaire CK, on aperçoit immédiatement, dans la figure, des triangles semblables qui conduisent aux relations suivantes :

$$PD = PK\,\frac{PF}{PC} \quad \text{et} \quad P'D' = P'K\,\frac{P'F'}{P'C}.$$

La condition d'équilibre peut donc s'écrire

$$\frac{PK}{P'K} = \frac{P'F'}{PF} \times \frac{PC}{P'C}.$$

Et comme les forces PF et P′F′ sont en raison inverse des distances PC et P′C, on en conclut

$$\frac{PK}{P'K} = \frac{\overline{PC}^2}{\overline{P'C}^2}.$$

Ainsi, pour que l'aimant reste en équilibre, il faut que les carrés des distances du courant aux deux pôles soient proportionnels aux projections de ces distances sur la ligne des pôles. Cette propriété n'appartenant qu'au cercle, on voit que le point C doit être placé sur un cercle décrit sur la distance des pôles comme diamètre.

Ce cercle est une *ligne neutre*. On en découvre immédiatement une seconde yy', qui est une droite perpendiculaire à l'aimant en son milieu, car il est évident que si le courant glisse le long de cette ligne, il exercera sur les deux pôles des actions égales et contraires qui laisseront l'aimant en repos.

Ces deux lignes neutres coupent l'aimant en trois points P, P′ et O, qui sont les *trois points neutres* que l'expérience nous avait désignés, et en laissant de côté le point O, nous voyons qu'il résulte de la théorie ordinaire cette conséquence : *Les points neutres situés près des extrémités des aimants sont les pôles mêmes de ces aimants.*

Voilà donc la théorie qui nous a mis en possession d'une méthode simple et facile pour déterminer les pôles des aimants, car il sera toujours facile de déterminer avec précision les points neutres par l'une ou l'autre des expériences que nous avons indiquées. Mais les résultats qu'on obtient ainsi assigneraient aux pôles des aimants une position bien plus rapprochée des extrémités que ne l'indique la règle de Coulomb rapportée dans l'article précédent, et comme cette règle ne peut pas être erronée, il faut en conclure que *les points neutres ne sont pas les pôles des aimants, mais qu'ils sont plus rapprochés des extrémités que les pôles.*

Il y a donc désaccord complet entre l'expérience et la théorie élémentaire, et par conséquent celle-ci est imparfaite. Elle suppose en effet que les actions de l'aimant sur un courant, ou en général sur un point quelconque, se réduisent toujours à deux forces appliquées aux pôles, tandis qu'en réalité c'est un système de forces en nombre infini appliqué à tous les éléments magnétiques. Les pôles sont les centres des actions parallèles du barreau sur un point situé à l'infini ; mais quand l'aimant agit à de petites distances, comme dans les expériences d'électromagnétisme, il n'y a plus de forces parallèles, partant plus de pôles, mais des forces convergentes appliquées à tous les points de l'aimant. Rectifiée à ce point de vue, qui est le vrai, la théorie va nous indiquer que les points neutres et les pôles ne peuvent pas être confondus.

En effet, si P est le pôle austral d'un aimant (*fig.* 12), ce sera le centre des moments magnétiques de la partie australe de cet aimant, c'est-à-dire qu'il la divisera en deux parties PA et PO dont les moments magnétiques par rapport au point P seront égaux. Si donc nous divisons PA en un certain nombre d'éléments d'égale longueur, nous pourrons diviser PO en un même nombre d'éléments d'inégale longueur dont les moments seront égaux à ceux des éléments pris sur PA. Nous pourrons donc grouper les éléments à droite et à gauche de P par couples, tels que m et m', dont les moments par rapport à P seront les mêmes, en sorte que si les intensités magnétiques de ces éléments sont i et i', nous aurons

$$i \times \mathrm{P}m = i' \times \mathrm{P}m'.$$

Les intensités magnétiques allant en croissant de O en A, nous pouvons toujours supposer $i > i'$ et par suite $\mathrm{P}m < \mathrm{P}m'$.

Reportons-nous maintenant à la première de nos expériences. Supposons que notre aimant soit horizontal, et

qu'il agisse au contact sur un courant vertical indéfini, dont la trace horizontale soit successivement en C, en C′ et en C″. Ce courant sera poussé vers sa droite par toute la partie australe et vers sa gauche par toute la partie boréale du barreau. Il en résulte que s'il est ascendant il sera *attiré* en C au *milieu* du barreau et *repoussé* en C′ à *l'extrémité* : il y aura donc, entre le milieu et l'extrémité du barreau, un point où l'action changera de signe en passant par zéro, c'est-à-dire un point neutre. Or je dis que ce point neutre ne sera pas le pôle P.

En effet, si le courant est en C″ contre le pôle P, l'élément m l'attire avec une force égale à $\frac{i}{Pm}$, et l'élément m' le repousse avec une force égale à $\frac{i'}{Pm'}$: mais on obtient ces deux expressions de l'action des éléments en divisant leurs moments égaux, le premier par $\overline{Pm}^2$ et le second par une quantité plus grande, $\overline{Pm'}^2$. Le premier quotient est donc plus grand que le second, c'est-à-dire que le courant placé au pôle est plus attiré par PA qu'il n'est repoussé par PO. L'action est donc restée attractive de C en P; elle n'a pas changé de signe en P, elle ne changera que de P en A, en un certain point N qui sera le point neutre. *Le point neutre est donc entre le pôle et l'extrémité du barreau.*

On peut calculer, sans trop de difficultés, la position exacte des points neutres dans le cas le plus simple et le plus utile, celui des aimants courts. Dans ces aimants la courbe des intensités est une droite OD (*fig.* 11), l'intensité magnétique totale est l'aire du triangle OAD, et le pôle P, qui est le pied de l'ordonnée du centre de gravité de ce triangle, est au tiers de la distance OA à partir du point A.

Supposons, comme tout à l'heure, le barreau horizontal placé contre un long courant vertical ascendant qui ne peut se déplacer que perpendiculairement à l'aimant.

En appelant u l'abscisse Om de l'élément et x celle du courant, l'action électromagnétique dz, qui est en raison directe de la masse magnétique udu de l'élément, et en raison inverse de sa distance au courant $u - x$, sera exprimée par la formule

$$dz = A \frac{udu}{u - x}.$$

L'action totale du barreau sur le courant s'obtiendra en intégrant cette expression par rapport à u entre les limites $-l$ et $+l$, en désignant toujours par l la demi-longueur du barreau. On aura donc pour cette action totale

$$z = \int_{-l}^{+l} A \frac{udu}{u - x},$$

d'où

$$z = A \left[2l + x \log \text{nép.} \left(\frac{l - x}{l + x} \right) \right].$$

L'action de l'aimant sur le courant sera donc nulle quand

$$2l + x \log \text{nép.} \left(\frac{l - x}{l + x} \right) = 0.$$

Cette équation est satisfaite pour une valeur positive ou négative de x très-voisine de $\frac{5}{6} l$. Il y a donc vers chaque extrémité deux points neutres qui en sont distants de $\frac{l}{6}$, tandis que les pôles en sont éloignés de $\frac{l}{3}$. *Dans cette expérience les points neutres sont donc deux fois plus près des extrémités que les pôles.*

En donnant à x différentes valeurs on trouve pour z les ordonnées de la courbe II qui représente l'action du barreau fixe sur le courant mobile. Cette courbe passe nécessairement par les deux points neutres N et N′ où l'ordonnée change de signe.

Si l'on supposait le courant fixe et l'aimant mobile autour de son centre comme dans l'expérience de Pouillet, on trouverait pour le moment dM de l'action du courant sur l'élément m

$$dM = A \frac{u^2 du}{u - x},$$

et pour le moment total de l'action du courant sur le barreau

$$M = \int_{-l}^{+l} A \frac{u^2 du}{u - x},$$

d'où

$$M = Ax \left(2l + x \log \text{nép.} \frac{l - x}{l + x}\right).$$

Ce moment sera nul et l'aimant restera en équilibre si l'on a

$$x = 0$$

ou

$$2l + x \log \text{nép.} \left(\frac{l - x}{l + x}\right) = 0.$$

La première équation donne pour point neutre le milieu O de l'aimant, et la deuxième les deux points neutres trouvés précédemment à égale distance des pôles et des extrémités.

En donnant à x différentes valeurs on trouve pour M les ordonnées de la courbe III qui représente le moment de l'action du courant fixe sur le barreau mobile autour de son centre. Cette courbe passe par les trois points neutres; mais l'ordonnée ne change de signe qu'aux points extrêmes N et N'.

On voit encore dans la *fig.* 12 les mêmes courbes II et III pour l'aimant de 10 pouces déjà étudié au paragraphe précédent. Dans cet aimant la distance du pôle à l'extrémité est AP = 1,1, et celle du point neutre est AN = 0,4, toujours plus petite que la première.

On trouve dans le tableau suivant les ordonnées des courbes des *fig.* 11 et 12.

ABSCISSES.	NOMBRES PROPORTIONNELS AUX ORDONNÉES.					
	$l = 4$ pouces.			$l = 5$ pouces.		
	i	z	M	i	z	M
0	0	8	0	0	4,32	0
1	1	7,5	7,5	0,13	4,69	4,69
2	2	5,8	11,6	0,50	5,56	11,12
3	3	2,2	6,5	1,38	6,14	18,41
4	4	$-\infty$	$-\infty$	3,00	3,57	14,27
5	"	"	"	5,60	$-\infty$	$-\infty$

§ III. — Lignes neutres dans la rotation électromagnétique des liquides.

Arrivons maintenant aux lignes neutres que l'on rencontre dans les expériences sur la rotation électromagnétique des liquides. On trouvera dans mon Mémoire sur ce sujet [1] la détermination expérimentale d'une semblable ligne pour le cas d'un électro-aimant vertical agissant sur un courant qui traverse un liquide horizontalement. On y trouvera aussi le calcul élémentaire de cette ligne dans le cas général d'un aimant agissant sur un élément de courant de direction quelconque. En rapportant cet élément à deux axes qui se coupent au pôle de l'aimant, l'axe des x étant l'axe même de l'aimant et l'axe des y étant parallèle à la direction du courant, la ligne neutre est représentée par l'équation $y = nx\sqrt{1 + n^2}$, dans laquelle $n = \sqrt[3]{1 + \frac{2l}{x}}$,

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 312.

et j'ai donné une construction géométrique pour tracer cette ligne neutre dans tous les cas ([1]). La ligne ainsi tracée a une forme qui se rapproche beaucoup de celle que l'expérience indique; seulement elle coupe l'aimant au pôle, qui serait par cela même un *point neutre*, tandis que le point neutre trouvé expérimentalement est notablement plus près de l'extrémité de l'aimant que ne doit être le pôle. C'est précisément ce désaccord entre la théorie et l'expérience qui a attiré mon attention sur l'insuffisance des méthodes par lesquelles on calcule les lignes neutres, méthodes qui reposent toutes sur ce principe, que « l'action magnétique se réduit à deux forces partant des deux pôles. » Si nous calculons plus rigoureusement, en tenant compte des actions de tous les points de l'aimant, nous trouverons, comme l'expérience l'indique, des points neutres placés au delà des pôles.

Soit en effet AB (*fig.* 13) un aimant vertical agissant sur un élément de courant horizontal placé en C dans un plan vertical passant par l'aimant. Un élément magnétique en M exercera sur le courant une force perpendiculaire au plan MCD, et qui, d'après la loi de l'électromagnétisme, sera, à une constante près,

$$dz = dm\frac{\sin \mathrm{MCD}}{\overline{\mathrm{DC}}^2} = dm\frac{\mathrm{MD}}{\overline{\mathrm{MC}}^3};$$

dm est l'intensité de l'élément M et *dz* son action sur le courant. Si l'aimant est court, $dm = \mathrm{A}u\,du$, u étant l'abscisse OM. Si x et y sont les coordonnées de l'élément de courant par rapport à deux axes rectangulaires se coupant au centre de l'aimant, et dont l'un, l'axe des x, est parallèle à l'axe de l'aimant, on aura, d'après ce qui précède,

$$dz = \frac{\mathrm{A}u(u-x)\,du}{[(u-x)^2+y^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 98.

L'action de l'aimant sur le courant sera donc

$$z = \int_{-l}^{+l} A \frac{u(u - x)\,du}{[(u - x)^2 + y^2]^{\frac{3}{2}}},$$

d'où

$$z = \log \text{nép.} \left(\frac{R + l - x}{R - l - x}\right) - l\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

l étant toujours la demi-longueur de l'aimant, et R, R' désignant, pour abréger, les distances AC et BC du courant aux extrémités du barreau.

La ligne neutre est alors donnée par l'équation

$$\log \text{nép.} \frac{R + l - x}{R' - l - x} = l\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

La *fig.* 14 montre le tracé de la ligne neutre déduite de cette équation pour un aimant de 24 centimètres de longueur. Dans le voisinage de l'aimant, elle diffère notablement de celle que donne la théorie élémentaire : loin de passer par le pôle P, qui est ici à 4 centimètres de l'extrémité, elle reste toujours à plus d'un centimètre au-dessus de l'horizontale de ce point. Elle se rapproche de plus en plus de l'extrémité du barreau lorsque le courant en est indéfiniment rapproché. En général, la portion de la ligne neutre, très-voisine de l'aimant, n'a plus de signification physique, à cause de l'impossibilité où l'on est de placer le courant aussi près de l'aimant. Elle peut cependant servir à nous expliquer certaines singularités : comment, par exemple, dans l'expérience rapportée par M. de la Rive [1], un aimant plongé dans le mercure traversé par un courant a pu avoir un point neutre très-près de son sommet.

Ce n'est pas seulement dans la détermination des points neutres que la théorie élémentaire se montre insuffisante :

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 286.

sa faiblesse se manifeste encore quand on cherche quelle est la position qu'il faut donner au courant entre les pôles pour que l'action de l'aimant soit maximum. Si cette action se réduit à deux forces émanées des pôles, elle a une résultante F telle que

$$F = \frac{l - x}{R^3} + \frac{l + x}{R'^3}.$$

Pour trouver la valeur de x qui rend cette fonction maximum ou minimum, on égale la dérivée à zéro, ce qui donne $x = 0$. Ainsi la position singulière est sur l'axe des y.

En faisant $x = 0$ dans la dérivée seconde, on trouve

$$\frac{d^2F}{dx^2} = \frac{6l}{R^7}(2l^2 - 3y^2),$$

et on voit qu'elle est positive ou négative, suivant que $2l^2$ sera plus grand ou plus petit que $3y^2$, c'est-à-dire suivant qu'on aura $y \gtrless 0,817\, l$. On en conclut que, lorsque le courant sera sur l'axe des y, l'action magnétique sera maximum si la distance à l'aimant est plus grande que $0,8\, l$, et minimum si le courant est plus rapproché. Ce résultat est en désaccord complet avec l'expérience, qui indique toujours un maximum d'action au milieu de l'aimant.

Il n'en est pas de même de la théorie exacte que nous avons cherché à établir dans ce paragraphe : l'expérience ne la met jamais en défaut. Si, par exemple, on calcule, au moyen de notre formule, l'action de l'aimant de 24 centimètres sur un courant placé sur la ligne MN, à la distance de 1 centimètre, il faudra faire $l = 12$ et $y = 1$, et on trouvera pour z les ordonnées de la courbe d'intensité représentée *fig.* 14, en supposant que la ligne MN est l'axe des x. L'action magnétique est nulle au point où la ligne MN est coupée par la ligne neutre. Au-dessus de ce point, elle est négative, croît jusqu'à un maximum très-prononcé, puis tend vers zéro. Au-dessous de ce point, l'ordonnée de la

courbe croît progressivement et lentement jusqu'au milieu de l'aimant, ce qui est d'accord avec l'expérience.

Ainsi, dans ce cas, comme dans les précédents, la théorie basée sur la considération de tous les éléments magnétiques est d'accord avec les faits, tandis que celle qui réduit un aimant à ses deux pôles est souvent en contradiction avec l'expérience.

Je ne me dissimule pas qu'ainsi modifiée, cette théorie est encore loin d'être parfaite, parce que je n'ai pu tenir compte de la section des aimants. Cependant un aimant quelconque pouvant être considéré comme un faisceau d'aimants linéaires, et chacun de ceux-ci ayant son point neutre entre le pôle et l'extrémité, on peut affirmer qu'il en est de même du barreau formé par leur réunion, et que, par conséquent, *les points neutres de tous les aimants sont plus près des extrémités que les pôles*, et c'est là surtout ce que je voulais démontrer.

DES CHROMITES DE FER;

Par M. J. CLOUET,

Fabricant de chromates de potasse, au Havre.

Les minéraux connus sous le nom de *fer chromé*, *chromate* ou *chromite de fer*, que l'industrie emploie pour la fabrication des divers chromates et de leurs dérivés, se rencontrent à l'état natif dans presque toutes les grandes divisions du globe.

En Europe, ils ont été trouvés successivement : en France, dans le département du Var, dont la mine, située près de Cogolin, est épuisée; en Russie, dans diverses parties des monts Oural et principalement dans les gouvernements de Viatka et d'Orenbourg; en Norvége, en Styrie, en Hongrie et aux îles Schetland; en Amérique, aux environs de

Baltimore, à Wilmington, dans le Delaware et en Californie.

On connaît dans l'Inde, près de Madras et dans l'Asie Mineure, à Karahissar, d'importants gisements de ces minerais.

Enfin, depuis plusieurs années, une mine très-considérable est mise en exploitation dans l'Australie.

Quels que soient leurs gisements, ces minerais appartiennent tous à la même formation; ils se rencontrent en nids, en amas, jamais en couches ou en filons, et toujours dans ces mêmes terrains ignés qui renferment en si grande quantité les silicates doubles alumineux, feldspath, stéatite, mica, grenat, talc, serpentine, amiante, asbeste, etc.; aussi la gangue qui les accompagne est-elle constamment et exclusivement formée des mêmes principes constituants des roches précédentes : la silice, l'alumine et la magnésie. Ces trois corps s'y trouvent toujours simultanément associés, mais ils varient dans leurs proportions suivant les localités des gisements et le triage plus ou moins soigné des échantillons, fait à la mine même.

La gangue est le plus souvent blanche ou grise; tantôt diversement colorée : en vert, en rose, en fleur de pêcher, en violet, en bleu par la présence d'un peu d'oxyde de chrome, ou en jaune, en rouge, en brun par celle d'un peu d'oxyde de fer.

Quelquefois elle se trouve mêlée sans adhérence à la partie métallique en grains plus ou moins roulés, comme dans le minerai provenant de l'Ile-à-Vaches; comme dans une partie de celui venant de Baltimore, de Wilmington ou de Norvége.

D'autres fois, elle constitue une couche d'épaisseur variable, séparant les parties métalliques (comme dans le minerai de l'Inde et de Russie), ou bien une pâte dans laquelle celles-ci se trouvent agglutinées, comme dans les minerais de Smyrne et d'Australie.

Tous les fers chromés connus jusqu'à ce jour ont une composition chimique parfaitement définie.

De même que leur gangue est toujours formée simultanément de silice, d'alumine et de magnésie, de même la partie métallique est toujours une combinaison de protoxyde de fer avec le sesquioxyde de chrome. Cette combinaison entre les deux oxydes n'est pas unique et ne se fait pas seulement par équivalents égaux : elle est multiple au contraire, et varie suivant les localités où se rencontrent les gisements.

Voici les formules qui, abstraction faite de la gangue, représentent la composition des minerais de chrome provenant des diverses localités dans lesquelles ils sont exploités :

Cr^2O^3, FeO.....	Russie (gouvernement d'Orenbourg), Smyrne, Norvége (Drontheim), Styrie;
$Cr^2O^3, 2FeO$....	Ile-à-Vaches, Amérique, Norvége (Christiania), Hongrie, France (Var);
$3Cr^2O^3, 2FeO$...	Russie (gouvernement de Viatka);
$5Cr^2O^3, 4FeO$...	Alt, Orsowa (Banat);
$5Cr^2O^3, 8FeO$...	Indes;
$5Cr^2O^3, 8FeO$...	Ile Schetland, Californie;
$2Cr^2O^3, 3FeO$...	Australie.

Les chromites de fer peuvent être considérés comme de véritables combinaisons chimiques, correspondant aux oxydes de fer et de manganèse, dans lesquels le protoxyde de fer remplacerait le métal, et le sesquioxyde de chrome, l'oxygène.

Ayant reçu plusieurs milliers de kilogrammes de minerai de chrome de l'Ile-à-Vaches, je parvins à extraire de ces grains en partie roulés, mais affectant très-visiblement une forme cristalline, quelques centaines d'octaèdres complets, d'un noir brillant. Je leur trouvai la composition suivante :

Sesquioxyde de chrome..................	51,53
Peroxyde de fer 53,85, protoxyde........	48,46
	99,99

Ils constituaient donc un protochromite de fer parfaitement défini :

$$Cr^2O^3, 2FeO.$$

Telle fut l'origine du présent travail. J'analysai les grains tels quels avec leur gangue, et je trouvai toujours un rapport constant de 1 pour 1 entre la quantité de sesquioxyde de chrome et celle du protoxyde de fer dans chaque analyse successive.

En analysant successivement des fers chromés de diverses provenances et en ayant soin de prendre des échantillons d'aspect et de richesses métalliques très-différents, j'ai toujours obtenu, pour le minerai d'une même localité, un rapport constant entre les deux oxydes de chrome et de fer.

MÉTHODE D'ANALYSE DES CHROMITES DE FER.

Les chromites de fer naturels ou ceux créés artificiellement, quand ils ont été calcinés au rouge blanc, sont inattaquables par les acides, même concentrés et bouillants.

Il en est de même de leur gangue (alumine et silicate de magnésie). Il faut donc, pour en faire l'analyse, préalablement les calciner avec un carbonate alcalin, qui sépare le sesquioxyde de chrome du protoxyde de fer, en formant un chromate soluble et qui rend en même temps la décomposition du silicate de magnésie possible par l'action d'un acide.

On mélange 5 à 10 grammes de minerai réduit en poudre très-fine et préalablement séché à l'étuve, avec cinq à six fois son poids de carbonate de soude pur, fondu et pulvérisé; on calcine le mélange pendant cinq à six heures dans un creuset de platine et à la température du rouge blanc. Le creuset ne doit pas être clos hermétiquement,

afin que, pendant la calcination, l'air puisse y avoir accès.

Le creuset refroidi est mis, ainsi que son couvercle, dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau tiède, que l'on porte à une douce ébullition, jusqu'à ce que la matière *jaune*, *verte* ou *brune* qu'il renferme [1] s'en soit bien détachée et soit complétement dissoute; on lave le platine et on le met de côté pour reprendre plus tard, par l'acide chlorhydrique, un peu de peroxyde de fer, qui souvent y reste adhérent. Lorsque la température a été très-élevée et la calcination prolongée, non-seulement l'oxyde de chrome a été transformé en acide chromique et le protoxyde de fer en peroxyde, mais encore ces derniers ont été suroxydés, et il s'est produit du perchromate de soude bleu et du perferrate de soude rouge; de sorte que la matière du creuset n'est pas jaune, comme on devait s'y attendre, elle se présente avec une couleur vert-brun. En la traitant par l'eau, l'excès de l'alcali précipite, sans l'altérer, ce perferrate de soude sous la forme de flocons noirs. En étendant et faisant bouillir la dissolution, il se dégage de l'oxygène, en même temps que le perchromate et le perferrate de soude se réduisent. Le peroxyde de fer apparaît alors avec son aspect habituel, et la couleur verte de la dissolution disparaît.

On maintient l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ait pris franchement la couleur jaune. Si l'on négligeait cette précaution, l'alumine, que l'on doit précipiter plus tard, serait rougeâtre, étant mêlée à du peroxyde de fer.

---

[1] La coloration verte est due à la formation d'un peu de perchromate de soude bleu qui se trouve alors mélangé au chromate de soude jaune : c'est elle qui probablement avait fait penser à quelques chimistes que le chromite de fer renfermait du manganèse. Dans mes si nombreuses analyses, il ne m'a jamais été donné de constater sa présence. On sait d'ailleurs que le manganèse n'appartient pas au même terrain que le fer chromé, et que, par conséquent, dans un produit naturel, ces deux corps ne peuvent se trouver associés.

La capsule renferme donc en dissolution :

L'excès du carbonate de soude,

De l'aluminate de soude,

Du chromate de soude.

La partie insoluble se compose :

De peroxyde de fer,

De silicate de magnésie,

Et quelquefois d'un peu de fer chromé qui a échappé à l'action du carbonate alcalin.

On laisse bien déposer le liquide dans la capsule, puis on le décante à la pipette et on le filtre, en évitant, autant que possible, de prendre du dépôt; ce dépôt est lavé et décanté à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée. Le liquide obtenu (A) est mis de côté dans une éprouvette.

On lave le creuset et le filtre à l'acide chlorhydrique, de manière à les débarrasser complétement du peroxyde de fer et du silicate de magnésie qui pouvaient y être restés adhérents. Le liquide provenant de ce lavage est versé dans la capsule; on y ajoute de l'eau, de l'acide chlorhydrique en grand excès et un peu d'acide azotique; puis on fait bouillir légèrement. Le peroxyde de fer se dissout immédiatement; mais on voit les molécules brillantes du silicate de magnésie, d'une couleur grise, nager dans la liqueur et la troubler; ce n'est qu'au bout d'un temps plus ou moins long que ce silicate se décompose; la liqueur s'éclaircit alors complétement, et s'il reste un peu de fer chromé non attaqué, sa forte densité le réunit promptement au fond de la capsule : il est facilement reconnaissable à sa couleur noire foncée, à son état métallique. Il est filtré, lavé, séché et calciné de nouveau avec du carbonate de soude, pour joindre les produits de cette seconde calcination à ceux de la première.

Le liquide clair et les eaux de lavage sont mis à évaporer doucement, soit au bain-marie, soit au bain de sable, soit

à l'étuve, jusqu'à siccité complète, afin de rendre la silice tout à fait insoluble et de ne pas volatiliser de chlorure. Le résidu sec, repris par l'acide chlorhydrique d'abord, par l'eau ensuite, est filtré. On obtient ainsi la silice : on traite alors le liquide contenant les chlorures de fer et de magnésium par l'ammoniaque en excès pour avoir le peroxyde de fer (on peut aussi, pour doser le fer, employer la méthode de Marguerite au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse) ; puis par le phosphate de soude, pour avoir la magnésie.

On étend de beaucoup d'eau le liquide (A) contenant le carbonate, l'aluminate et le chromate de soude; puis on verse avec précaution dans l'éprouvette de l'acide chlorhydrique, en agitant avec une baguette de verre. Bientôt l'alumine se sépare et la liqueur se trouble; on continue à verser l'acide jusqu'à ce que le liquide s'éclaircisse complétement et prenne franchement la couleur rouge; on sursature alors par le carbonate d'ammoniaque et on filtre le liquide, après l'avoir fait bouillir, pour chasser l'excès du précipitant, qui pourrait dissoudre un peu d'alumine.

Avant de filtrer, il faut étendre la liqueur d'eau bouillante, afin de rendre plus facile le lavage de l'alumine, qui retient du chromate avec une très-grande force. C'est en agitant le dépôt à la pipette, pendant qu'il est encore en suspension dans le filtre, et en se servant d'eau bouillante, qu'on arrive le mieux et le plus vite à décolorer complétement l'alumine; mais, dans tous les cas, ce lavage essentiel est très-long à effectuer.

Le liquide jaune et les eaux de lavage sont évaporés doucement dans une capsule de porcelaine; ensuite on y ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'alcool pour désoxyder le chromate de soude; puis on précipite le sesquioxyde de chrome par l'ammoniaque.

Si l'analyse a été bien faite, en additionnant les poids trouvés pour la silice, la magnésie, l'alumine, le sesqui-

oxyde de chrome et le peroxyde de fer, on trouve un nombre supérieur à celui de la matière analysée; mais si l'on transforme en protoxyde de fer le peroxyde obtenu, on retrouve le poids exact du fer chromé soumis à l'analyse.

ANALYSES (1).

1° *Protochromites de fer* : $Cr^2O^3, 2FeO$.

	MINERAIS de					
	ILE-A-VACHES en grains octaèdres.	BALTIMORE en roches.	WILMINGTON en grains.	NORVÉGE (Christiania) en grains.	VAR en roches.	HONGRIE en roches.
GANGUE. Silice.....	0,00	3,20	3,00	4,20	2,53	7,30
GANGUE. Alumine...	0,00	5,40	6,66	4,80	13,15	16,77
GANGUE. Magnésie..	0,00	4,09	2,06	13,23	12,53	14,85
Protoxyde de fer.	48,46	42,31	42,78	37,77	34,79	29,60
Sesquioxyde de chrome.....	51,53	45,00	45,50	40,00	37,00	31,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Les analyses suivantes, on le comprendra sans peine, ne donnent pas d'une manière absolue la richesse commerciale, en oxyde de chrome, des minerais des diverses provenances, cette richesse variant, pour ainsi dire, avec chaque morceau dans la même mine; mais elles représentent la moyenne des analyses nombreuses faites, pour la plupart, sur des centaines de mille kilogrammes de chromites de fer, que j'ai eues à ma disposition depuis plus de vingt années.

2° *Bichromites de fer* : Cr^2O^3, FeO.

		MINERAIS de			
	RUSSIE (OURAL) Ekaterinbourg.	RUSSIE Orenbourg.	ASIE MINEURE Karahissar.	NORVÉGE Drontheim.	STYRIE.
GANGUE. Silice	7,07	3,05	2,15	5,00	2,50
GANGUE. Alumine	6,77	8,05	7,62	12,00	8,00
GANGUE. Magnésie	13,40	10,98	12,31	21,28	11,58
Protoxyde de fer	23,27	24,92	24,92	19,72	24,92
Sesquioxyde de chrome	49,49	53,00	53,00	42,00	53,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

3° *Trichromites de fer*: $3Cr^2O^3$, 2FeO.

MINERAI DE RUSSIE (Viatka).

Gangue	Silice	2,20
	Alumine	10,00
	Magnésie	11,62
Protoxyde de fer		18,18
Sesquioxyde de chrome		58,00
		100,00

4° *Chromite de fer d'Alt-Orsova* (*Banat*) : $5Cr^2O^3$, 4FeO.

Gangue	Silice	5,26
	Alumine	12,60
	Magnésie	15,09
Protoxyde de fer		18,33
Sesquioxyde de chrome		48,72
		100,00

5° *Chromite de fer* : $5Cr^2O^3, 8FeO$.

MINERAI DE L'INDE.

Gangue	Silice	1,50
	Alumine	9,30
	Magnésie	6,00
Protoxyde de fer		35,70
Sesquioxyde de chrome		47,50
		100,00

6° *Chromite de fer* : $5Cr^2O^3, 6FeO$.

		MINERAIS		
		DE CALIFORNIE	DES ÎLES SCHETLAND. Mine H.	DES ÎLES SCHETLAND. Mine B.
Gangue	Silice	5,48	6,10	8,85
	Alumine	13,60	7,47	10,15
	Magnésie	14,88	17,30	16,86
Protoxyde de fer		23,84	24,93	23,14
Sesquioxyde de chrome		42,20	44,20	41,00
		100,00	100,00	100,00

7° *Chromite de fer* : $2Cr^2O^3, 3FeO$.

MINERAI D'AUSTRALIE.

Gangue	Silice	8,00
	Alumine	18,00
	Magnésie	17,40
Protoxyde de fer		23,40
Sesquioxyde de fer		33,20
		100,00

FORMATION ARTIFICIELLE DES CHROMITES DE FER.

Il est facile de produire artificiellement tous les chromites de fer que l'on trouve à l'état natif; pour cela, on prend une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer et une de sesquichlorure de chrome, pures et telles, que le protoxyde de fer et le sesquioxyde de chrome qu'elles

renferment soient dans le rapport de la combinaison que l'on veut produire. On verse dans le mélange des deux dissolutions de l'ammoniaque en léger excès; on se hâte de filtrer pour éviter le contact de l'air, et on calcine au rouge blanc dans un creuset de platine avec un peu de carbonate d'ammoniaque et de borax; le chromite de fer apparaît alors avec tous les caractères physiques et chimiques du correspondant existant à l'état natif; la densité, l'insolubilité dans les acides forts et bouillants, la couleur et l'éclat métalliques.

En calcinant dans du borax le chromite de fer correspondant au protochromite, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres, comme le minerai de l'Ile-à-Vaches.

NOTE SUR LA COMPOSITION DES FERS CHROMÉS;

PAR M. EUG. PELIGOT.

L'Académie des Sciences a reçu, dans la séance du 12 octobre 1868 ([1]), un Mémoire de M. J. Clouet sur la composition des fers chromés, qui sont, comme on sait, les minerais de chrome que l'industrie emploie exclusivement à la fabrication des chromates. Ce travail, fruit d'une longue expérience, établit que la nature de ces minerais est multiple, et que, tout en restant constante pour les produits extraits de la même localité, elle est variable suivant les lieux où se rencontrent les gisements; ainsi, en faisant abstraction de la gangue formée d'alumine, de magnésie et de silice, la composition des fers chromés provenant d'une quinzaine de localités différentes peut être représentée par les formules suivantes :

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 762.— *Voir* ci-dessus, p. 90.

Fer chromé I..............	Cr^2O^3,FeO
» II.............	$Cr^2O^3,2FeO$
» III.............	$2Cr^2O^3,3FeO$
» IV.............	$3Cr^2O^3,2FeO$
» V.............	$5Cr^2O^3,4FeO$
» VI.............	$5Cr^2O^3,6FeO$
» VII............	$5Cr^2O^3,8FeO$

Tout en admettant la parfaite exactitude des analyses de M. Clouet, on est un peu effrayé de la complication de plusieurs de ces formules et des rapports inusités qu'elles expriment. L'interprétation que leur donne l'auteur n'est pas plus rassurante; car, d'après lui, les chromites de fer peuvent être considérés comme de véritables combinaisons chimiques correspondant aux oxydes de fer et de manganèse, dans lesquelles le protoxyde de fer remplacerait le métal, et le sesquioxyde de chrome l'oxygène.

Je pense qu'il est facile de donner aux analyses de M. Clouet une interprétation qui, sans être bien nouvelle, est beaucoup plus simple. En cherchant, par le calcul, les rapports qui existent, d'une part, entre le chrome et le fer; d'autre part, entre l'oxygène contenu dans les fers chromés, on trouve que ces rapports sont ceux qu'on rencontre dans l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4. En effet, en représentant par M la somme des équivalents des deux métaux réunis, et par O celle des équivalents d'oxygène, l'interprétation des formules qui précèdent donne les rapports qui suivent :

I..................	M^3O^4
II..................	$M^3O^{4,7}$
III..................	$M^3O^{3,8}$
IV..................	$M^3O^{4,1}$
V..................	M^3O^4
VI..................	$M^3O^{3,9}$
VII................	$M^3O^{3,8}$.

Bien que les rapports de 3 à 4 ne soient pas, pour plusieurs de ces minerais, aussi rigoureux qu'on pourrait le

désirer, on peut néanmoins les considérer comme étant assez approchés pour justifier l'interprétation que je propose, surtout si l'on tient compte des difficultés que présentent ces analyses, qui, d'ailleurs, n'ont pas été faites en vue de satisfaire à ces conditions.

Il existe entre l'oxyde de fer magnétique et le fer chromé une grande analogie, ainsi qu'Ebelmen avait cherché à l'établir dans son beau travail sur la reproduction des espèces minérales : l'un et l'autre affectent la même forme cristalline, la forme octaédrique, et présentent le même groupement moléculaire; l'un et l'autre appartiennent à la même formation géologique. Lorsque j'ai fait connaître, il y a vingt-cinq ans, le protoxyde de chrome CrO, correspondant au protoxyde de fer, et l'oxyde de chrome Cr^3O^4, analogue au fer oxydulé, je me suis efforcé de mettre en évidence l'étroite parenté qui existe entre le fer et le chrome, métaux qu'on rencontre si fréquemment associés, dont les équivalents sont si peu différents et qui donnent naissance à des composés souvent isomorphes. Ces analyses des fers chromés viennent à l'appui de cette manière de voir. Le fer chromé est de l'oxyde de fer magnétique dans lequel une partie du fer se trouve remplacée par une quantité équivalente de chrome; de même que pour les aluns et pour d'autres sulfates isomorphes, les métaux peuvent y exister dans des proportions qui ne sont pas nécessairement représentées par des équivalents entiers sans que le groupement moléculaire soit modifié. C'est ce qui explique l'état cristallin de toutes les espèces de fer chromé, ainsi que les différences de composition établies par les analyses de M. Clouet, la quantité d'oxyde de chrome pouvant varier, abstraction faite de la gangue, de 50 à 76 pour 100 de minerai.

On sait que les spinelles, la franklinite, et probablement le fer titané octaédrique, appartiennent au même groupe d'oxydes.

SUR LA COMBUSTION DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYDE DE CARBONE DANS L'OXYGÈNE SOUS UNE FORTE PRESSION;

PAR M. E. FRANKLAND.

En 1861, je décrivis l'effet d'une diminution de pression sur quelques phénomènes de combustion, et je déduis de ces expériences la loi suivante :

Que la diminution du pouvoir éclairant de la flamme du gaz et des bougies est directement proportionnelle à la diminution de la pression atmosphérique (¹).

Quelques expériences faites il y a plus d'un an sur la nature de l'agent lumineux dans la flamme du gaz de la houille (²) m'amenèrent à mettre en doute l'exactitude de la théorie communément admise et proposée pour la première fois par Davy (³), d'après laquelle la lumière d'une flamme de gaz, et en général des flammes lumineuses, serait due à la présence de particules solides.

Il est maintenant généralement admis que la matière fuligineuse produite lorsqu'une toile métallique est appuyée sur la flamme du gaz ou celle d'une bougie, et que le dépôt de suie qui recouvre un morceau de porcelaine blanche placé dans une semblable position et sur les mêmes flammes, ne sont pas constitués par du carbone pur, mais contiennent en outre de l'hydrogène, dont on ne les débarrasse complétement que par l'exposition prolongée à une température blanche dans une atmosphère de chlore. En poursuivant le sujet je trouvai que certaines flammes peuvent posséder un haut degré d'éclat sans contenir des particules solides. Ainsi, la flamme de l'arsenic métallique

---

(¹) *Transactions philosophiques*, t. CLI, p. 629.

(²) *Lectures sur le gaz de houille faites à l'Institution Royale en mars 1867. — Journal de l'Éclairage au gaz*,.

(³) *Transactions philosophiques* pour 1817, p. 75.

brûlant dans l'oxygène émet une lumière blanche remarquablement intense; et comme l'arsenic métallique bout à 180 degrés centigrades, et que le produit de sa combustion, l'acide arsénieux, bout à 218 degrés centigrades, alors que la température d'incandescence des corps solides est d'au moins 500 degrés centigrades, il est évidemment impossible ici d'admettre la présence de particules solides en ignition dans la flamme. Et encore, si l'on fait brûler la vapeur du sulfure de carbone dans l'oxygène ou l'oxygène dans la vapeur du sulfure de carbone, il en résulte une lumière non moins insupportable par son éclat. Eh bien, la matière fuligineuse n'existe dans aucune partie de cette flamme, et le point d'ébullition du soufre (440 degrés centigrades) étant au-dessous de la température d'incandescence, l'hypothèse de particules solides dans la flamme est de même inadmissible dans ce cas.

Si, dans cette dernière expérience, on substitue du gaz protoxyde d'azote à l'oxygène, le résultat est le même; et l'éblouissante lumière produite par la combinaison de ce mélange est si riche en rayons les plus réfrangibles, qu'elle a été employée pour prendre des photographies instantanées et pour montrer les phénomènes de fluorescence.

On pourrait citer beaucoup d'autres exemples semblables de production de lumière brillante par l'incandescence de matières gazeuses ou vaporisées. Je n'en mentionnerai qu'un seul. Parmi les réactions chimiques réputées pour la production de lumières éblouissantes, il en est peu qui surpassent la combustion énergique du phosphore dans l'oxygène. Eh bien, l'acide phosphorique, produit de cette combustion, est volatil à une chaleur rouge, et il est ainsi manifestement impossible que cette substance puisse exister sous forme solide dans la flamme du phosphore, dont la température dépasse de beaucoup celle du point de fusion du platine.

Pour ces raisons et pour d'autres énoncées dans les Mé-

moires cités plus haut, je crois que les particules incandescentes de charbon ne sont pas la source de la lumière dans la flamme du gaz et des bougies, mais que leur éclat est dû aux réactions hydrocarbonées, denses mais transparentes; et, généralisant les conséquences des expériences déjà mentionnées, je suis conduit à cette conclusion : *Que les gaz et vapeurs denses deviennent lumineux à une température beaucoup plus basse que les fluides aériformes d'un poids spécifique comparativement faible.* Cette loi est presque entièrement, sinon tout à fait, indépendante de la nature du gaz ou de la vapeur. Enfin, et comme confirmation, j'ai découvert que les gaz de faible densité qui ne sont pas lumineux à une température donnée, lorsqu'ils brûlent sous la pression atmosphérique normale, peuvent le devenir lorsqu'on les fait brûler sous une forte pression. Ainsi, des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec l'oxygène n'émettent que peu de lumière quand on les fait brûler ou détoner à l'air libre, mais produisent un éclat intense lorsqu'ils détonent dans des vases de terre clos de manière à empêcher leur expansion au moment de leur combustion.

J'ai récemment donné plus d'extension à ces expériences en faisant brûler des jets d'hydrogène et d'oxyde de carbone sous une pression généralement croissante jusqu'à 20 atmosphères. Ces expériences étaient exécutées dans un vase solide en fer, garni d'une plaque de verre épaisse et d'une dimension suffisante pour permettre les observations optiques de la flamme. L'aspect d'un jet d'hydrogène brûlant dans l'oxygène est trop connu pour mériter une description : en augmentant la pression jusqu'à 2 atmosphères, l'intensité lumineuse, primitivement faible, s'accroît très-sensiblement, et à 10 atmosphères de pression, la lumière émise par un jet d'environ 1 pouce de longueur est suffisante pour permettre à l'observateur de lire un journal à la distance de 2 pieds de la flamme, et cela sans

qu'aucune surface réfléchissante en augmente l'intensité. Examiné au spectroscope, le spectre de cette flamme est brillant et parfaitement continu du rouge au violet. Douée d'un pouvoir éclairant initial plus grand, la flamme de l'oxyde de carbone, dans l'oxygène, devient beaucoup plus lumineuse, sous la pression de 10 atmosphères, qu'une flamme d'hydrogène de la même dimension et brûlant sous la même pression. Le spectre de l'oxyde de carbone brûlant dans l'air est d'une continuité bien connue : dans l'oxygène et sous une pression de 14 atmosphères, le spectre de cette flamme est très-brillant et parfaitement continu.

S'il est vrai que le phénomène de l'ignition est plus éclatant dans les gaz denses que dans les fluides raréfiés, le passage de l'étincelle électrique au travers des différents gaz doit produire une quantité de lumière variant avec leurs densités. Cette prévision se vérifie quand on fait passer, autant que possible, sous les même conditions, des étincelles électriques à travers l'hydrogène, l'oxygène, le chlore et l'acide sulfureux.

L'intensité lumineuse est très-faible dans le cas de l'hydrogène, considérable pour l'oxygène et très-grande pour le chlore et l'acide sulfureux. Lorsque l'acide sulfureux liquéfié est enfermé dans des tubes forts munis de fils de platine, et que l'on peut alors élever la température jusqu'à ce que la pression intérieure atteigne 3 ou 4 atmosphères, le passage des étincelles d'induction au travers du gaz est accompagné de brillants éclairs de lumière. Bien plus, si un courant d'étincelles d'induction provenant de la bobine de Ruhmkorff passe au travers d'une certaine quantité d'air confiné dans un tube de verre communiquant avec une pompe foulante, de telle sorte que la pression puisse être augmentée graduellement à 2 ou 3 atmosphères, un accroissement très-marqué d'éclat accompagne le passage de l'étincelle : au contraire, en per-

mettant à l'air condensé de s'échapper, on observe des phénomènes inverses.

L'arc électrique d'une pile de 50 éléments de Grove est beaucoup plus lumineux lorsqu'on interpose de la vapeur de mercure au lieu d'air atmosphérique, dans le passage de la décharge, entre les pointes de charbon.

Les gaz et vapeurs que nous venons de mentionner ont les densités relatives suivantes :

Hydrogène	1
Air	14,5
Oxygène	16
Acide sulfureux	32
Chlore	35,5
Mercure	100
Acide phosphorique	71 ou 142

La faible lumière émise par le phosphore brûlant dans le chlore semble à première vue constituer une exception à la loi précédemment indiquée, la densité du produit de combustion. Le trichlorure de phosphore étant 68,7, la lumière produite devrait être considérable.

Mais l'éclat lumineux d'une flamme dépend aussi de sa température, et on peut démontrer que, dans ce cas, celle-ci est très-inférieure à celle que produit la combustion du phosphore dans l'oxygène.

Nous n'avons pas toutes les données nécessaires pour calculer la température de ces flammes; mais, d'après Andrews, le phosphore brûlant dans l'oxygène donne 5747 unités de chaleur, qui, divisées par le poids du produit, pour 1 gramme de phosphore, donnent 2500 unités. Lorsque le phosphore brûle dans le chlore, il produit seulement, d'après la même autorité, 2085 unités de chaleur, qui, divisées comme précédemment par le poids du produit, donnent 470 unités.

Il est donc évident que la température, dans le dernier

cas, doit être beaucoup au-dessous de celle qui se produit dans le premier. A moins que la chaleur spécifique de l'acide phosphorique ne soit beaucoup plus considérable que celle du trichlorure de phosphore, en fait, j'ai trouvé que si l'on élevait la température de la flamme du phosphore dans le chlore d'environ 500 degrés centigrades (en chauffant préalablement les deux éléments à ce degré), on obtenait une brillante lumière blanche.

Il est évident que les résultats précédents ont un intérêt direct pour le développement des théories généralement admises sur la constitution du Soleil, des étoiles et des nébuleuses. Mais je réserve de semblables applications pour le moment où de nouvelles expériences, actuellement en train, seront terminées.

SUR LES ATTRACTIONS ET LES RÉPULSIONS DES CORPS ÉLECTRISÉS AU POINT DE VUE DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE L'ÉLECTRICITÉ;

Par M. J. MOUTIER.

1. Les lois élémentaires des attractions et des répulsions électriques, établies par les expériences de Coulomb à la fin du siècle dernier, ont acquis une grande importance dans l'étude de l'électricité statique, depuis que Poisson en a fait la base d'une théorie mathématique de la distribution de l'électricité sur les corps conducteurs. Ces lois, remarquables par leur simplicité et l'analogie qu'elles présentent avec l'attraction universelle, mises en doute un moment par M. Harris, ont été pleinement confirmées par les recherches de MM. Roche et Marié-Davy; mais si les Physiciens se sont attachés à la mesure rigoureuse des forces électriques, en revanche on s'est beaucoup moins

préoccupé de rechercher une explication rationnelle des mouvements des corps électrisés. Cela tient probablement à la théorie même des fluides électriques, qui a depuis longtemps cours dans la science : l'esprit s'est habitué peu à peu à l'existence de fluides dont les parties s'attirent ou se repoussent à distance, sans songer à la cause de ces attractions et de ces répulsions.

2. Aujourd'hui, la notion de fluide a disparu de l'étude de la lumière et de la chaleur, et si l'on a conservé l'hypothèse des fluides pour expliquer les phénomènes électriques, on s'accorde généralement à la considérer comme une représentation provisoire des faits observés, destinée à faire place à une théorie mécanique [1]. En même temps plusieurs physiciens inclinent à penser que les actions électriques ne se manifestent pas à distance, mais par l'intermédiaire d'un milieu élastique, l'éther, qui joue un rôle si important dans la théorie de la lumière.

« L'existence du fluide éthéré, dit M. Lamé [2], est incontestablement démontrée par la propagation de la lumière dans les espaces planétaires, par l'explication si simple, si complète, des phénomènes de la diffraction dans la théorie des ondes ; et, comme nous l'avons vu, les lois de la double réfraction prouvent avec non moins de certitude que l'éther existe dans tous les milieux diaphanes. Ainsi, la matière pondérable n'est pas seule dans l'univers : ses particules nagent en quelque sorte au milieu d'un fluide. Si ce fluide n'est pas la cause unique de tous les faits observables, il doit au moins les modifier, les propager, compliquer leurs lois. Il n'est donc plus possible d'arriver à une explication rationnelle et complète

---

(1) Omnium effectuum naturalium causæ concipiuntur per rationes mechanicas, nisi velimus omnem spem abjicere aliquid in physicis intelligendi. (HUYGHENS, *Tractatus de lumine.*)

(2) *Leçons sur la théorie mathématique de l'élasticité des corps solides*, p. 344.

» des phénomènes de la nature physique, sans faire intervenir cet agent, dont la présence est inévitable. On n'en » saurait douter, cette intervention, sagement conduite, » trouvera le secret ou la véritable cause des effets qu'on » attribue au calorique, à l'électricité, au magnétisme, à » l'attraction universelle, à la cohésion, aux affinités chimiques; car tous ces êtres mystérieux et incompréhensibles ne sont, au fond, que des hypothèses de coordination, utiles sans doute à notre ignorance actuelle, mais » que les progrès de la véritable Science finiront par détrôner [1]. »

3. On ne saurait formuler d'une manière plus nette la doctrine de l'unité des forces physiques; ces idées sont exposées avec de grands développements dans l'ouvrage récemment publié par le P. A. Secchi [2]. Dans le Chapitre consacré à l'étude de l'électricité statique, l'auteur a remis en lumière une ancienne théorie, autrefois répandue en Italie et tombée depuis dans l'oubli : il assimile la tension électrique à la force qui dans les fluides constitue la pression, et il montre comment la pression de l'éther, en se trans-

---

[1] On retrouve cette manière de voir dans un ancien ouvrage : *Paulli Frisii in Pisanâ Universitate ethicæ et metaphysicæ publici professoris de existentiâ et motu ætheris, seu de theoriâ electricitatis ignis et lucis dissertatio.* (Petropoli, 1755.)

Le Chapitre IX renferme le passage suivant :

« Ignis, lux, electricitas ex eodem æthere habebuntur, sed diversimode. » Habetur ignis quando ætheri agitatissimo et subtilissimo crassiores aliæ » immiscentur particulæ, quæ sub dato spatio cohiberi et illius motum » ratione aliqua possint sequi. Lux exhibetur, quando crassiores particulæ » hujus modi eam ex æthere accipiant velocitatem, qua in filamenta ambientis reliqui ætheris impingentes singulæ, vibratorium ac rectilineum » motum in gyrum excitent. Electricitas demum prodit, quando sensibilis » et data ætheris portio transfertur de uno in alium locum, et hinc quidem » redundat atque illinc deficit æther ipse. »

Le Chapitre VI est consacré à l'explication des attractions et des répulsions électriques dans l'hypothèse du mouvement de l'éther.

[2] *L'unità delle forze fisiche;* Roma, 1864.

mettant du corps électrisé au milieu environnant peut donner lieu aux attractions et aux répulsions des corps électrisés.

4. Deux autres théories ont été proposées pour expliquer les mouvements des corps électrisés. M. Renard [1] admet, avec Franklin, que chaque corps à l'état naturel possède une certaine quantité d'électricité; suivant que cette quantité augmente ou diminue, le corps s'électrise positivement ou négativement. Puis il prend comme point de départ l'hypothèse sur laquelle Fourier a fondé la théorie de la chaleur; il admet que, s'il existe une différence d'intensité électrique ou de tension électrique entre deux éléments infiniment voisins, il passe de l'un de ces éléments à l'autre une quantité d'électricité inversement proportionnelle à la distance des éléments et directement proportionnelle : 1° à la différence des intensités; 2° à la surface des éléments; 3° à un coefficient particulier, le coefficient de conductibilité électrique.

Après avoir formé l'expression du flux électrique et les équations différentielles de l'équilibre de l'électricité dans le cas de l'état stationnaire, l'auteur considère la propagation de l'électricité dans un milieu conducteur indéfini et homogène en supposant que la source ait la forme sphérique, et il arrive aux résultats suivants :

1° L'intensité du fluide positif ou négatif en chaque point du milieu est proportionnelle à l'intensité de la source électrique, et inversement proportionnelle à la simple distance du point au centre de la sphère.

2° Le flux électrique en chaque point du milieu est directement proportionnel à l'intensité de la source, et varie en raison inverse du carré des distances.

3° La vitesse moyenne des molécules du flux dans le sens

---

(1) *Distribution de l'électricité dans les corps conducteurs en partant de l'hypothèse d'un seul fluide*; Nancy, 1859. (*Mémoires de l'Académie de Stanislas.*)

du rayon vecteur varie en raison inverse de la distance du centre de la source.

Si l'électricité arrive dans un conducteur indéfini par plusieurs centres, la tension du fluide en un point quelconque du milieu est une fonction linéaire des tensions qui existeraient en ce point sous l'influence séparée de chacun de ces centres. Dans le cas où les sources électriques sont deux sphères de dimensions très-petites par rapport à leur distance, la tension de l'électricité en un point quelconque du milieu est égale à la somme des tensions dues à chacune de ces sources; de sorte que si les deux sources sont égales et chargées de quantités égales d'électricité, le lieu géométrique des points où la tension est la même ou la surface *isoélectrique* est définie par la relation

$$\frac{1}{r} \pm \frac{1}{r'} = \text{constante},$$

dans laquelle r et r' sont les rayons vecteurs menés des centres des sphères à un point de la surface; le signe $+$ se rapporte au cas où les deux sphères sont électrisées de la même manière, et le signe $-$ au cas où l'une des sphères est positive, l'autre négative.

Si les deux sphères sont électrisées positivement, le mouvement de l'électricité dans un plan perpendiculaire à la ligne des centres tend à l'éloigner de cette ligne; si au contraire les deux sphères sont électrisées négativement, le mouvement a lieu en sens inverse et tend à accumuler l'électricité vers l'axe. Si les deux sphères sont également électrisées, le flux dans le sens perpendiculaire à la ligne des centres atteint une valeur maximum ou minimum au milieu de la ligne des centres, suivant que les sphères sont électrisées positivement ou négativement.

Le flux électrique assimilé à une veine fluide exerce sur un obstacle perpendiculaire à sa direction une pression proportionnelle à l'intensité de la source et inversement pro-

portionnelle au cube de la distance. Outre cette première action exercée directement par le flux électrique, il en existe une autre occasionnée par l'ébranlement que l'électricité non écoulée et qui n'est pas moins en mouvement produit dans la masse éthérée, ébranlement qui se propage comme les ondes sonores, en conservant la même longueur d'ondulation : cette seconde pression est proportionnelle à l'intensité de la source et en raison inverse du carré des distances. A des distances un peu considérables du centre de la source, la première action n'a que peu d'influence comparativement à la seconde : il n'en est pas de même à de très-petites distances, où elle peut devenir prédominante.

Lorsqu'une sphère est électrisée, elle exerce contre le fluide environnant des pressions qui ont la même intensité suivant toutes les directions; par suite, elle éprouve des réactions qui se détruisent deux à deux et ne lui impriment aucun mouvement.

Si deux sphères électrisées positivement sont placées en regard l'une de l'autre, chacune d'elles supporte dans la partie la plus rapprochée une pression due au flux de l'autre sphère; de là, écartement des deux sphères. Il peut arriver cependant, si les deux sphères sont trop près l'une de l'autre, que les réactions qu'elles éprouvent du milieu environnant étant nulles ou à peu près aux environs des points les plus rapprochés, les réactions qui ont lieu aux points les plus éloignés aient pour effet de rapprocher les sphères au lieu de les écarter.

Si les deux sphères sont électrisées négativement, l'électricité se porte vers leurs centres de toutes les parties environnantes, et l'écartement des deux sphères est dû à l'affluence de l'électricité dans l'intervalle qui les sépare. Si les deux sphères sont assez rapprochées pour que l'électricité puisse se précipiter entre elles, il peut y avoir un rapprochement au lieu d'un écartement.

Si l'une des sphères est positive, l'autre négative, la réac-

tion exercée par le milieu environnant sur la sphère positive est diminuée, dans la partie la plus voisine des deux sphères, par le flux de la sphère négative, et par suite la sphère positive est entraînée vers l'autre. Quant à la sphère négative, l'électricité rencontre sur cette sphère une tension moindre que dans le milieu environnant, et se précipite brusquement en laissant un vide derrière elle; au même instant il se forme autour de la sphère négative une atmosphère électrique provenant de la source positive qui rayonne dans tous les sens; c'est cette atmosphère qui détermine le rapprochement de la sphère négative.

5. M. de Colnet d'Huart (¹) applique les équations différentielles des petits mouvements moléculaires établies par M. Lamé, non plus à un système de points matériels, mais à des molécules élastiques de dimensions finies; dans les corps homogènes et d'élasticité constante, ces molécules sont supposées sphériques, de même masse et situées à égale distance les unes des autres. La théorie de l'élasticité fournit dans ce cas les valeurs des déplacements transversaux et longitudinaux des molécules; l'auteur attribue les phénomènes thermiques aux déplacements transversaux, et les phénomènes électriques, comme ceux du son, aux déplacements périodiques longitudinaux.

M. de Colnet d'Huart considère les phénomènes électriques au point de vue suivant.

Lorsqu'un courant électrique traverse un composé binaire tel que l'eau, l'hydrogène se porte vers le pôle négatif, l'oxygène vers le pôle positif; l'action du courant consiste en une tendance à séparer l'hydrogène de l'oxygène dans chaque molécule complexe d'eau; c'est donc une traction qui tire l'oxygène dans le sens du courant et l'hydrogène en sens inverse.

(¹) *Nouvelle théorie mathématique de la chaleur et de l'électricité;* 1re partie, 1864; 2e partie, 1865. Luxembourg.

Cette traction n'a pas seulement lieu dans les corps chimiquement composés, mais aussi dans les corps simples. Chaque molécule d'un corps simple est regardée comme complexe; une partie électropositive est poussée vers l'électrode négative, lorsque le courant électrique traverse le corps, l'autre partie électronégative est poussée vers l'électrode positive.

L'électricité est une force moléculaire qui a pour effet d'étirer les molécules complexes des corps dans la direction de la propagation du mouvement, de manière que les atomes électronégatifs de la molécule complexe soient tirés dans un sens et les atomes électropositifs en sens contraire.

Dans un conducteur parfait, toute molécule électrisée et par conséquent soumise à une traction transmet cette traction aux molécules voisines par décharge. Les particules matérielles qui constituent la première molécule du conducteur sont, par l'effet de la traction, précipitées en partie sur la seconde molécule, et ainsi de suite : ce mode de propagation de molécule à molécule constitue la conductibilité électrique.

Dans un corps isolant parfait, aucune décharge n'a lieu. La force élastique qui tient agglomérées les particules, dont l'ensemble forme une molécule, offre une résistance à la traction électrique telle, que celle-ci ne saurait les séparer.

De plus, les particules d'un conducteur parfait ne sauraient non plus s'en détacher pour se porter sur la molécule voisine d'un corps isolant. Néanmoins, lorsqu'une molécule isolée d'un corps conducteur est électrisée, la traction qui a lieu dans cette molécule produit une traction dans la molécule isolante voisine, et cette traction se transmet de molécule en molécule dans le corps isolant; les molécules isolantes sont polarisées et transmettent au loin la traction à laquelle est soumise la molécule du corps conducteur. C'est là l'action à distance.

La nature des phénomènes électriques étant ainsi définie, l'auteur considère le cas d'une molécule d'un conducteur parfait électrisée et environnée de toutes parts d'un isolant parfait. Il trouve que l'allongement d'une molécule du corps isolant est inversement proportionnel à la distance de cette molécule isolante à la molécule électrisée, et proproportionnel au pouvoir inductif de la molécule électrisée; en outre, la traction en chaque point du milieu isolant est en raison directe du pouvoir inductif de la molécule électrisée, et en raison inverse du carré de la distance à la molécule électrisée [1].

Si l'on considère deux molécules A et B électrisées, l'une positivement, l'autre négativement, mais toutes deux avec la même intensité, et une molécule m du diélectrique située à des distances r et r' des deux points A et B, les particules électropositives de m sont attirées et repoussées par des forces dirigées vers A et B, et ayant pour expressions $\frac{1}{r^2}$ et $\frac{1}{r'^2}$. Ces deux forces se composent en une seule R; de même, les molécules électronégatives de m sont sollicitées par des forces égales et directement opposées aux premières; elles ont une résultante R' égale et directement opposée à R. Sous l'influence des actions combinées de A et de B, la molécule m est polarisée, étirée dans le sens RR'; ces droites RR' enveloppent une courbe définie par la re-

---

[1] Si l'on représente par W l'allongement d'une molécule isolante m, située à une distance r de la molécule électrisée M, par ε le pouvoir inductif de M à une distance égale à l'unité, « on a $W = \frac{\varepsilon}{r}$. La différentielle » de W par rapport à r est $dW = -\frac{\varepsilon\, dr}{r^2}$; elle nous apprend de combien m', » située à la distance $r + dr$ est plus allongée que m située à la dis» tance r de M. La dérivée, c'est-à-dire le rapport $\frac{dW}{dr} = -\frac{\varepsilon}{r^2}$, exprime » donc la traction électrique au point m. » (*Nouvelle théorie*, 2e partie, p. 118.)

lation

$$\cos\omega + \cos\omega' = \text{constante},$$

dans laquelle ω et ω' sont les angles mAB et mBA. Cette courbe est celle que parcourt l'étincelle dans l'œuf électrique [1].

Après avoir examiné l'action des molécules électrisées A et B sur les molécules diélectriques, l'auteur passe à l'action réciproque de ces molécules A et B qui s'exerce par l'intermédiaire du diélectrique qui les sépare, et il retrouve, d'après ce qui précède, les lois de Coulomb. Le cas des attractions, par exemple, est traité de la manière suivante :

« Supposons que A soit électrisé positivement avec une intensité ε, et que B soit électrisé négativement avec une intensité ε'. Nous avons vu que les particules électro-

---

[1] Ces courbes sont les mêmes que les courbes magnétiques, si on regarde les points A et B comme les deux pôles contraires d'un aimant (DE LA RIVE, *Traité d'électricité*, t. I, p. 594). On peut d'ailleurs obtenir très-facilement l'équation de ces courbes au moyen de la remarque suivante.

Soit m' un point infiniment voisin du point m pris sur la résultante R; appelons $\omega + d\omega$, $\omega' + d\omega'$ les angles m'AB et m'BA, les distances du point m' aux droites mA et mB sont $r d\omega$ et $- r' d\omega'$. D'ailleurs les distances du point m', situé sur la résultante, aux deux forces sont inversement proportionnelles à ces forces :

$$\frac{1}{r^2} r d\omega = -\frac{1}{r'^2} r' d\omega'$$

ou

$$\frac{d\omega}{r} = -\frac{d\omega'}{r'}.$$

D'ailleurs, dans le triangle mAB

$$\frac{r}{r'} = \frac{\sin\omega'}{\sin\omega};$$

on a donc

$$\sin\omega\, d\omega = -\sin\omega'\, d\omega',$$

et par suite, en intégrant,

$$\cos\omega + \cos\omega' = \text{constante}.$$

Ces courbes magnétiques sont les trajectoires orthogonales des courbes isoélectriques de M. Renard,

$$\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} = \text{constante}.$$

négatives de A sont repoussées vers la surface de cette molécule, qu'elles attirent les particules électropositives des molécules diélectriques, et que cette attraction, dirigée suivant r, sur la molécule m, par exemple, a pour expression $-\frac{\varepsilon}{r^2}$, r étant la distance Am.

» De même, B étant électrisé négativement, les particules électropositives de cette molécule sont refoulées vers sa surface, et B attire les particules électronégatives des molécules diélectriques m; l'attraction de B sur les particules électronégatives de m, dirigée de m vers B, aura pour expression $+\frac{\varepsilon'}{r'^2}$.

» Si B n'était pas électrisé, B serait polarisé par l'action inductive de A; les particules électropositives de B seraient attirées dans la direction de A, et ses particules électronégatives seraient repoussées dans la direction opposée. Mais, par cela même que B est électrisé, les particules de B sont maintenues séparées, les électropositives sur sa surface; or ce sont précisément ces particules électropositives qui sont attirées par A.

» Si l'intensité électrique de B était égale à 1, l'expression de l'attraction de A sur B serait $-\frac{\varepsilon}{r^2}$, dans laquelle r est égal à la distance $AB = 2a$; elle serait donc $-\frac{\varepsilon}{(2a)^2}$.

» Mais l'intensité électrique de B étant ε', l'expression de l'attraction de A sur B sera, en définitive, $-\frac{\varepsilon\varepsilon'}{4a^2}$.

» De là résulte le théorème bien connu :

» *Deux molécules* A *et* B, *auxquelles on a donné des électricités contraires s'attirent en raison directe de leurs intensités électriques et en raison inverse du carré de leur distance* [1]. »

---

(1) *Nouvelle théorie*, 2e partie, p. 126.

6. On voit que deux théories mécaniques, d'origine très-différente, rendent compte des lois élémentaires de Coulomb; ces deux théories ont d'ailleurs une importance beaucoup plus grande que ne pourrait le faire supposer la courte analyse qui précède. MM. Renard et de Colnet d'Huart ont fait en particulier une étude très-approfondie des courants électriques et sont arrivés, par des voies complétement différentes, à une démonstration rationnelle de la célèbre formule d'Ampère, base de l'électrodynamique.

Je vais essayer maintenant de présenter une nouvelle explication des mouvements des corps électrisés.

7. Dans une étude précédente sur les phénomènes thermiques ([1]), j'ai considéré les atomes comme des noyaux entourés d'une atmosphère éthérée en mouvement, et j'ai essayé de transporter à l'éther la théorie de Bernoulli relative aux gaz; il suffit de supposer la masse éthérée décomposée en particules susceptibles d'échanger leurs vitesses à la manière des corps élastiques. Dans cette manière de concevoir les phénomènes thermiques, la force vive de l'éther est proportionnelle à la température absolue du corps, et la demi-force vive de l'éther sous l'unité de volume est égale à la somme des pressions interne et externe qui tendent à rapprocher les atomes; lorsque la température d'un corps est stationnaire, les atomes sont situés à des distances mutuelles invariables, mais, lorsque la température varie, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, et de ce déplacement naît le travail interne ([2]). Outre ce

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 247.

([2]) Depuis la publication de ce travail, M. Clausius m'a fait observer qu'il avait énoncé le premier, dans un Mémoire lu à la Société des Sciences naturelles de Zurich, le 27 janvier 1862, la relation qui existe entre les chaleurs spécifiques *absolues* et les poids atomiques. Ce Mémoire a été réimprimé récemment dans la traduction française (*Théorie mécanique de la chaleur*, par R. Clausius; traduite par F. Folie. Paris, 1868), et on lit à la page 283 : « S'il en est ainsi, la proposition tirée de cette loi doit pouvoir s'appliquer ici, et un composé chimique doit contenir tout autant de cha-

mouvement des particules de chaque atmosphère éthérée, on peut concevoir un mouvement en bloc de l'atmosphère éthérée tout entière, auquel peut participer l'atome lui-même; l'électricité consiste peut-être en un mouvement de cette nature

8. Lorsqu'un corps est à l'état naturel, j'admettrai qu'il existe un état d'équilibre entre l'éther du corps et l'éther du milieu environnant; lorsque cet état d'équilibre est troublé, le corps est électrisé positivement ou négativement, suivant que le mouvement se propage du corps au milieu environnant, ou inversement de ce milieu au corps lui-même.

Un corps est considéré comme bon conducteur de l'électricité lorsque ce mouvement peut se transmettre dans toute son étendue; dans les corps isolants, au contraire, le mouvement se trouve circonscrit dans une région relativement très-petite. En réalité tous les corps conduisent plus ou moins l'électricité; la manière la plus simple de concevoir cette communication de mouvement consiste à l'assimiler à une série de chocs, comme on l'a déjà fait dans l'étude du son et des ondulations lumineuses [1]. Dès lors, il ne sera pas inutile de revenir sur quelques détails du choc des billes élastiques.

9. Le cas le plus simple est celui de deux corps sphé-

---

leur que ses éléments en contiendraient à la même température. De là résulte que la vraie capacité calorifique d'une combinaison doit pouvoir se déduire simplement des vraies capacités calorifiques des corps simples qui y entrent. Si l'on a égard, pour cet objet, à la relation connue entre les chaleurs spécifiques des corps simples et leurs poids atomiques, relation que je crois non-seulement approximative, mais rigoureuse pour les *vraies* capacités calorifiques, on voit quelles grandes simplifications la loi énoncée peut apporter, si elle est exacte, à la théorie de la chaleur. »

La distinction entre le travail interne et le travail externe a été introduite dans la science par M. R. Clausius en 1850. (Mémoire I de la traduction française, p. 24.)

[1] Billet, *Traité d'Optique physique*, t. I, ch. 1.

riques dont les vitesses sont dirigées suivant la ligne des centres.

Si les corps sont mous, ils possèdent, après le choc, une vitesse commune

$$w = \frac{mv + m'v'}{m + m'};$$

m et m' sont les masses des deux corps, v et v' leurs vitesses dirigées dans le même sens.

Si les corps sont parfaitement élastiques, on décompose la durée du choc en deux périodes. Dans la première, les corps se comportent comme s'ils étaient mous, et à la fin de cette première période ils possèdent la vitesse commune w, de sorte que la vitesse de la bille choquante diminue de $v - w$, tandis que la vitesse de la bille choquée s'accroît de $w - v'$. Dans la seconde période du choc, les deux corps réagissent mutuellement l'un sur l'autre, et à la fin de cette seconde période la diminution de vitesse est encore $v - w$ pour le premier corps, tandis que l'accroissement de vitesse est $w - v'$ pour le second; de sorte qu'après le choc les vitesses v_1 et v_2 des deux corps sont

$$v_1 = w - (v - w), \quad v_2 = w + (w - v').$$

En réalité, tous les solides naturels sont plus ou moins élastiques; on peut exprimer facilement cette condition en admettant que, dans la seconde période du choc, les variations de vitesse soient inférieures à $v - w$ et $w - v'$, et exprimées par des fractions de ces dernières quantités

$$a(v - w) \quad \text{et} \quad b(w - v'),$$

a, b étant des coefficients positifs inférieurs à l'unité. Alors les vitesses des deux corps plus ou moins élastiques sont, après le choc,

$$v_1 = w - a(v - w), \quad v_2 = w + b(w - v').$$

Il est aisé de voir que ces deux coefficients sont égaux,

si la quantité de mouvement reste constante pendant le choc.

En effet, d'après les équations précédentes,

$$\frac{a}{b}=\frac{w-v_1}{v-w}\times\frac{w-v'}{v_2-w}.$$

D'après le principe de la conservation des quantités de mouvement,

$$mv+m'v'=(m+m')w,$$
$$mv_1+m'v_2=(m+m')w.$$

Or si l'on égale les valeurs du rapport $\frac{m}{m'}$ fournies par ces deux dernières équations, on obtient immédiatement

$$\frac{a}{b}=1.$$

Les vitesses des deux corps, imparfaitement élastiques, sont donc, après le choc,

$$v_1=w-a(v-w),\quad v_2=w+a(w-v').$$

Le coefficient a est nul dans le cas des corps mous et égal à l'unité dans les cas des corps parfaitement élastiques.

On déduit de ces formules générales

$$v_2-v_1=a(v-v').$$

Cette formule, donnée d'abord par Newton, concorde assez bien avec les résultats des expériences de Hodgkinson ([1]).

Le choc des corps imparfaitement élastiques est accompagné d'une perte de force vive :

$$mv^2+m'v'^2-(mv_1^2+m'v_2^2)=(1-a^2)\frac{mm'}{m+m'}(v-v')^2.$$

Cette perte, nulle dans le cas des corps parfaitement élastiques, atteint une valeur maximum lorsque les deux corps sont mous.

([1]) *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, vol. III.

Voyons maintenant quel usage on peut faire de ces formules pour rendre compte de la propagation de l'électricité : dans tout ce qui suit, nous assimilerons le mode de communication de l'électricité d'un corps à un autre au choc direct de deux corps sphériques.

10. Imaginons en premier lieu une sphère conductrice sur laquelle on ait développé de l'électricité positive par un moyen quelconque, et mettons cette sphère en contact avec une seconde sphère, égale à la première, conductrice et à l'état neutre : l'électricité se partage également entre les deux sphères, si on laisse de côté la déperdition due à la présence du milieu environnant.

Les atmosphères éthérées des deux sphères ont des masses égales ; l'atmosphère de la sphère électrisée a une certaine vitesse, l'atmosphère du corps neutre est au repos. Si ces atmosphères se comportent comme des corps parfaitement élastiques, chacune d'elles possède après le choc une vitesse égale à la moitié de la vitesse primitive, et, comme la charge électrique de chacune des sphères est réduite à la moitié de la charge primitive, la charge électrique se trouve donc mesurée, dans notre hypothèse, par la vitesse de l'éther du corps électrisé, ou, ce qui revient au même, par la quantité de mouvement de l'éther.

11. Imaginons, en second lieu, un petit disque électrisé positivement et placé à l'orifice d'un tuyau indéfini rempli d'air, par exemple ; supposons que l'électricité puisse se perdre uniquement par la base du disque qui est dirigée vers l'intérieur du tuyau, et que les parois du tuyau soient d'ailleurs imperméables à l'électricité.

Soient m la masse de l'éther du corps électrisé, v la vitesse dont elle est animée, vitesse proportionnelle à l'intensité de la source ; supposons qu'un premier choc se produise, une certaine masse d'éther m', appartenant à l'air du tuyau, est mise en mouvement, et si l'on représente par a un coefficient particulier qui dépend de la nature des

deux corps en contact, les vitesses après le choc seront, pour le corps électrisé et pour l'air,

$$v_1 = \frac{m - am'}{m + m'} v, \quad v_2 = (1 + a) \frac{m}{m + m'} v.$$

On ne sait rien *à priori* sur la grandeur relative des masses m et m' qui participent au choc, ni sur la valeur du coefficient a; mais pour que la déperdition d'électricité soit lente, il faut que v_1 diffère peu de v. Cette condition peut être remplie de beaucoup de manières : il suffit, par exemple, de supposer m' très-petit par rapport à m et le coefficient a voisin de zéro.

Après ce premier choc, l'éther de la première tranche d'air mis en mouvement possède une vitesse v_2 proportionnelle à v; en d'autres termes, la première tranche d'air possède une charge électrique proportionnelle à celle de la source. Ce mouvement se transmet à la tranche d'air suivante; la première tranche est ramenée au repos, puis elle reçoit un nouveau choc du disque électrisé, et ainsi de suite.

Si l'on suppose la déperdition de l'électricité très-lente, chaque tranche d'air possède le même mouvement à l'intérieur du tuyau; la masse d'éther m' qui correspond à une de ces tranches possède une vitesse v_2 proportionnelle à v; en d'autres termes, une charge électrique proportionnelle à l'intensité de la source, et, par suite, une force vive mv_2^2 proportionnelle au carré de cette intensité. A cette force vive correspond une pression proportionnelle, par conséquent, au carré de l'intensité de la source; par suite de l'extrême mobilité du milieu, il est facile de concevoir que cette pression s'exerce, non pas dans un sens déterminé, suivant l'axe du cylindre, mais indistinctement dans toutes les directions, à la manière de la pression hydrostatique.

12. Il existe une grande analogie entre ce mode de propagation de l'électricité et le mode de propagation du son dans un tuyau indéfini.

Le déplacement élémentaire d'un piston placé à l'orifice du tuyau détermine une condensation de l'air proportionnelle à la vitesse du piston, et cette condensation voyage dans le tuyau avec la vitesse du son dans l'air. Si le piston se déplace avec la même vitesse d'une quantité finie, cette condensation se fera sentir dans toute la longueur du tuyau que parcourt le son pendant le déplacement du piston. Dans le cas du mouvement électrique, l'intensité de la source correspond à la vitesse du piston, et la charge électrique en un point du tuyau correspond à la condensation de l'air.

Cette analogie entre le son et l'électricité aide à comprendre ce qui se passe lorsque deux disques électrisés positivement sont placés aux extrémités opposées du tuyau. Supposons d'abord que deux pistons placés aux extrémités du tuyau marchent l'un vers l'autre de quantités finies; la condensation de l'air en un point du tuyau sera proportionnelle à la somme des vitesses des deux pistons; si l'analogie des phénomènes électriques avec les phénomènes du son se poursuit dans ce cas, la charge électrique en un point du tuyau sera proportionnelle à la somme des charges électriques des deux sources. Les charges électriques dues aux deux sources s'ajoutent à l'intérieur du tuyau; de sorte que, si l'on représente par ν et ν' les intensités des deux sources électriques, la charge électrique en un point du tuyau sera proportionnelle à $\nu + \nu'$, et la pression électrique en un point du tuyau sera proportionnelle à $(\nu + \nu')^2$.

Ce résultat est d'autant plus facile à concevoir, qu'en assimilant la propagation de l'électricité au choc direct de deux sphères imparfaitement élastiques, nous avons supposé uniquement une certaine quantité de mouvement sur la sphère électrisée, sans faire aucune hypothèse relative à une direction quelconque de la vitesse ν que possède l'éther du corps électrisé.

13. Nous venons de considérer le cas où l'électricité se

propage dans un cylindre indéfini; on voit facilement ce qui arrive lorsque le corps électrisé est une sphère très-petite placée dans l'air.

On sait, d'après la théorie du choc, que, si la vitesse de propagation est constante, la vitesse en un point quelconque du milieu est proportionnelle à la vitesse du centre d'ébranlement et inversement proportionnelle à la distance qui sépare ces deux points.

De sorte que la charge électrique en un point de l'air environnant est proportionnelle à la charge de la sphère électrisée et inversement proportionnelle à la distance de ce point à la sphère.

La pression électrique en un point de l'air environnant est proportionnelle au carré de la charge de la sphère électrisée et inversement proportionnelle au carré de la distance de ce point à la sphère.

14. Si deux sphères de petites dimensions sont électrisées positivement et placées dans l'air, en appelant a et a' les charges de ces deux sphères, r et r' les distances d'un point du milieu environnant aux deux sphères, la charge électrique en ce point sera, d'après le n° 12, proportionnelle à $\frac{a}{r} + \frac{a'}{r'}$; de sorte que la surface isoélectrique, lieu géométrique des points où la charge électrique est la même, est définie par la relation :

$$\frac{a}{r} + \frac{a'}{r'} = \text{constante}.$$

C'est le résultat déjà obtenu par M. Renard (4).

La pression électrique en un point du milieu environnant est proportionnelle à $\left(\frac{a}{r} + \frac{a'}{r'}\right)^2$.

15. Nous avons considéré jusqu'à présent des sources d'électricité positive; des raisonnements analogues s'appliquent à l'électricité négative.

Lorsqu'un corps s'électrise négativement, l'équilibre qui

existait entre ce corps et le milieu environnant est troublé aussitôt, et le mouvement se propage du milieu environnant vers le corps dans des conditions faciles à analyser.

Supposons, de même qu'au n° 11, que le corps électrisé négativement soit un petit disque placé à l'orifice d'un tuyau indéfini rempli d'air et imperméable à l'électricité Appelons toujours m la masse de l'éther du disque, m' la masse de l'éther de la tranche d'air qui communique le mouvement au disque, et représentons par v la vitesse de l'éther dans cette tranche d'air. Si l'on applique les formules précédentes relatives au choc, en tenant compte de ce que la masse m est primitivement au repos, on obtient, pour les vitesses v_1 et v_2 du corps choquant et du corps choqué,

$$v_1 = \frac{m' - am}{m + m'} v, \qquad v_2 = (1 + a) \frac{m'}{m + m'} v.$$

Nous avons supposé précédemment que m' était très-petit par rapport à m et que le coefficient a était très-voisin de zéro; d'après cela, v_1 doit être très-petit et, par suite, la tranche d'air qui se trouve en contact avec le disque sera ramenée sensiblement au repos après le choc; puis elle recevra un nouveau mouvement de la tranche d'air voisine, de telle sorte que le même mouvement se produira dans toute l'étendue du tuyau.

16. A la suite du premier choc, le disque possède une quantité de mouvement

$$mv_2 = (1 + a) \frac{mm'}{m + m'} v,$$

qui représente la perte d'électricité négative dans l'intervalle du premier choc.

Lorsque le disque est électrisé positivement, en appelant v la vitesse primitive sur le disque électrisé, à la fin du premier choc la vitesse v_1 est donnée par la formule du

n° 11, et la perte d'électricité positive est

$$mv - mv_1 = (1 + a)\frac{mm'}{m + m'}v;$$

elle est donc égale à la perte d'électricité négative.

Ce résultat, conforme aux expériences de Biot, n'est exact, d'après Matteucci, que dans le cas des charges faibles. La formule précédente indique d'ailleurs que la déperdition est proportionnelle à la charge du corps électrisé; ce dernier résultat est conforme aux expériences de Coulomb et s'applique probablement aux charges très-faibles d'électricité [1].

---

[1] Il est très-difficile de comparer les résultats obtenus par les divers physiciens qui ont étudié la déperdition de l'électricité, faute de terme de comparaison entre les charges employées par des observateurs différents. La comparaison des charges électriques n'est cependant pas une chose impossible.

Supposons en effet que les deux boules égales d'une balance de torsion aient une charge électrique commune q, et que, dans une expérience, ces deux boules soient amenées à une distance angulaire α au moyen d'une torsion T. Si l'on représente par c le moment du couple de torsion pour un angle de torsion égal à l'unité, cT est le moment du couple de torsion qui fait équilibre à la force répulsive s'exerçant entre les boules; or, si l'on représente par l la distance d'une boule au fil, la distance des deux boules est

$$2l\sin\frac{\alpha}{2},$$

et, d'après les lois de Coulomb, la force répulsive est

$$f\frac{q^2}{4l^2\sin^2\frac{\alpha}{2}},$$

en appelant f un coefficient constant qui représente la force répulsive à l'unité de distance entre deux charges électriques égales à l'unité. Le moment de la force répulsive est

$$f\frac{q^2}{4l^2\sin^2\frac{\alpha}{2}}\times l\cos\frac{\alpha}{2} = f\frac{q^2}{\sin\frac{\alpha}{2}\operatorname{tang}\frac{\alpha}{2}},$$

et la condition d'équilibre est

$$f\frac{q^2}{4l\sin\frac{\alpha}{2}\operatorname{tang}\frac{\alpha}{2}} = c\text{T},$$

17. La charge électrique en un point du tuyau est proportionnelle à la quantité d'électricité négative que possède le disque placé à l'orifice, et la pression électrique à l'intérieur du tuyau est proportionnelle au carré de cette quantité.

S'il existe aux extrémités du tuyau deux sources d'électricité négative dont les intensités soient u et u', la charge électrique en un point du tuyau sera proportionnelle à $u+u'$, et la pression électrique à l'intérieur du tuyau sera proportionnelle à $(u+u')^2$.

Si l'une des sources est positive, l'autre négative, la charge électrique à l'intérieur du tuyau sera proportionnelle à $u-u'$, et la pression électrique sera proportionnelle à $(u-u')^2$, en représentant par u et u' les intensités des deux sources électriques.

---

d'où

$$q = \frac{2}{\sqrt{f}} \sqrt{l \sin \frac{\alpha}{2} \tang \frac{\alpha}{2} \mathrm{T} c};$$

f est constant; on peut évaluer directement l, α et T, reste donc à déterminer c.

Pour cela, il suffit de faire osciller l'aiguille de la balance sous l'influence seule des réactions élastiques développées dans le fil par la torsion; la durée t d'une oscillation est donnée par la formule

$$t = \varpi \sqrt{\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{C}}},$$

dans laquelle I est le moment d'inertie du système qui oscille par rapport à l'axe du fil. La durée d'une oscillation t est facile à mesurer; le moment d'inertie I peut se calculer directement, ou mieux encore peut être déterminé expérimentalement en imitant la méthode suivie par Gauss dans le magnétisme. Il suffit d'ajouter au-dessous de l'aiguille un corps dont le moment d'inertie I' soit facile à évaluer, une sphère par exemple, et d'observer la nouvelle durée d'oscillation t' :

$$t' = \varpi \sqrt{\frac{\mathrm{I}+\mathrm{I'}}{c}}.$$

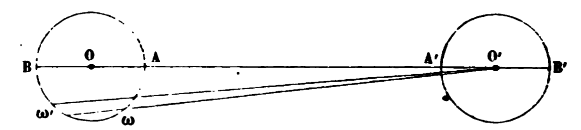
De ces deux dernières équations on déduit aisément la valeur de I.

Il est donc possible de comparer les charges électriques en se servant de balances très-différentes, si l'on prend le soin de faire osciller préalablement le fil sous l'influence seule de la torsion.

Lorsqu'une sphère chargée d'électricité négative est placée dans l'air, les résultats relatifs à l'électrisation du milieu sont les mêmes que dans le cas de l'électricité positive (13). Il en est de même dans le cas de deux sphères électrisées négativement : si l'une des sphères est positive et l'autre négative, un signe seul est à changer dans les formules du n° 14.

18. Voyons maintenant comment on peut expliquer, à l'aide de ce qui précède, les mouvements des corps électrisés.

Considérons d'abord deux petites sphères O et O' élec-



trisées positivement et placées à une distance assez considérable pour que la distribution électrique sur chacune de ces sphères ne soit pas sensiblement modifiée par la présence de l'autre sphère. Si l'une de ces sphères était seule, les pressions égales qui s'exerceraient sur les divers éléments de sa surface se feraient mutuellement équilibre, et la sphère demeurerait au repos ; mais lorsque les deux sphères électrisées se trouvent en présence, l'équilibre est troublé.

Représentons par U la charge électrique de la sphère O, par u la charge communiquée à un point de l'air environnant situé à une distance r de la source ; on sait que u est directement proportionnel à U et inversement proportionnel à r, de sorte que $u = \mathrm{K}\frac{\mathrm{U}}{r}$, en représentant par K une quantité constante. De même, si l'on appelle U' la charge électrique de la source O', la charge u' communiquée par cette source à un point de l'air environnant situé à la distance r de cette source est égale à $\mathrm{K}\frac{\mathrm{U'}}{r}$.

Supposons que r corresponde à la distance O′A, la charge électrique en ce point est $U + u'$, et la pression électrique p qui s'exerce en ce point sur la sphère O est mesurée par le carré de cette charge $p = (U + u')^2$. Au point B, situé à une distance $r + dr$ du point O′, la charge électrique est $U + u' + du'$, et la pression électrique exercée en ce point sur la sphère O est $p + dp = (U + u' + du')^2$.

La résultante de ces deux pressions, prise dans le sens de la première, est

$$- dp = (U + u')^2 - (U + u' + du')^2,$$

ou

$$- dp = -(2U + 2u' + du')\, du'.$$

Mais on peut remarquer que, d'après la loi de la raison inverse de la distance, u' est très-petit par rapport à U′, et si les charges U et U′ sont comparables entre elles, on peut alors négliger u' devant U, et alors la résultante peut s'écrire

$$- dp = - 2U du'.$$

D'ailleurs $u' = K \frac{U'}{r}$, par suite $du' = - K \frac{U'}{r^2} dr$ et

$$- dp = 2K \frac{UU'}{r^2} dr.$$

L'excès de pression au point O est donc

$$- \frac{dp}{dr} = 2K \frac{UU'}{r^2}.$$

Cette valeur étant positive, la sphère O est repoussée, et la répulsion électrique est proportionnelle au produit des charges électriques des deux sources et en raison inverse du carré de la distance qui les sépare.

19. Pour plus de simplicité, nous avons considéré uniquement les pressions aux points A et B; mais il est facile de compléter la démonstration en tenant compte des pressions qui s'exercent sur tous les éléments de la surface de la sphère AB.

Imaginons un cône très-délié ayant pour sommet le point O′ et coupant la sphère O suivant deux éléments ω et ω'; à cause de la petitesse même de la sphère, la portion de cône interceptée par la sphère peut être regardée comme un cylindre dont les génératrices sont parallèles à la ligne des centres : les deux sections ω, ω' sont alors sensiblement égales; elles seraient différentes si le corps AB n'avait pas la forme sphérique.

Soient p, p' les pressions électriques exercées sur l'unité de surface en ω et ω', les pressions supportées par ces éléments ont alors pour valeurs $p\omega$ et $p'\omega'$; chacune de ces pressions peut se décomposer en deux autres, l'une perpendiculaire à la ligne des centres, l'autre parallèle à cette ligne. Les composantes perpendiculaires à la ligne des centres ne sont pas à considérer, elles se font mutuellement équilibre, si l'on considère les divers éléments de la sphère; la répulsion est due aux composantes parallèles à la ligne des centres.

En appelant α, α' les angles des pressions p et p' avec la ligne des centres, les deux composantes $p\omega\cos\alpha$, $p'\omega'\cos\alpha'$ ont une résultante égale à leur différence

$$p\omega\cos\alpha - p'\omega'\cos\alpha' = (p - p')\omega\cos\alpha,$$

$\omega\cos\alpha$, $\omega'\cos\alpha'$ représentant la section droite du cylindrique $\omega\omega'$, que le corps AB ait ou non la forme sphérique.

Mais on vient de voir que $p - p'$ est proportionnel à $\frac{UU'}{r^2}$; chaque résultante partielle satisfait aux lois de Coulomb : il en sera donc de même pour la résultante totale.

20. Si les deux sphères sont électrisées négativement, le résultat est identiquement le même; les charges électriques aux points A et B sont encore $U + u'$ et $U + u' + du'$, les pressions électriques sont encore $(U + u')^2$ et $(U + u' + du')^2$; le même raisonnement subsiste.

21. Supposons, en dernier lieu, que la sphère O soit électrisée positivement et la sphère O′ négativement, U, U′ étant toujours les charges des deux sphères.

Si la sphère O était seule, la charge au point A serait U; de même, si la sphère O′ était seule, la charge électrique au point A serait $u' = \mathrm{K}\frac{\mathrm{U}'}{r}\cdot$ Lorsque les deux sources électriques sont en présence, les charges électriques se retranchent; la charge au point A est $\mathrm{U} - u'$, la pression électrique en ce point est $p = (\mathrm{U} - u')^2$. La pression électrique au point B est $p + dp = (\mathrm{U} - u' - du')^2$, et la résultante de ces deux pressions, prise dans le sens de la seconde, est

$$dp = (\mathrm{U} - u' - du')^2 - (\mathrm{U} - u')^2.$$

En effectuant les réductions indiquées précédemment,

$$\frac{dp}{dr} = 2\mathrm{K}\frac{\mathrm{UU}'}{r^2}\cdot$$

Cette valeur est positive; il y a donc mouvement de la sphère O de B vers A ou attraction. La loi de l'attraction est d'ailleurs celle de la répulsion.

Le même raisonnement s'applique à la sphère électrisée négativement. Si cette sphère était seule, la charge au point A′ serait U′; d'un autre côté, si la sphère O était seule, la charge en ce point A′ serait $u = \mathrm{K}\frac{\mathrm{U}}{r}$; lorsque les deux sphères sont en présence, la charge au point A′ est $\mathrm{U}' - u$, et la charge au point B′ est $\mathrm{U}' - u - du$; la différence des pressions en A′ et B′, prise dans le sens B′A′, est donc

$$(\mathrm{U}' - u - du)^2 - (\mathrm{U}' - u)^2,$$

valeur analogue à la précédente.

DE L'EFFET MÉCANIQUE EXERCÉ PAR LA VAPEUR D'EAU SATURÉE PENDANT LA DÉTENTE;

PAR M. G.-R. DAHLANDER (1).

Le développement qu'a pris dans ces dernières années la théorie mécanique de la chaleur a été particulièrement important pour la théorie des vapeurs, dont plusieurs lois, jusqu'alors mal connues, comme celles de la détente par exemple, ont été parfaitement élucidées. Cette théorie a sous ce rapport d'autant plus de valeur, que plusieurs propriétés des vapeurs ne peuvent être constatées par voie expérimentale. L'importance des recherches de cet ordre n'est pas moins grande au point de vue technique qu'au point de vue purement scientifique : aussi MM. Rankine, Clausius, Zeuner et d'autres ont-ils appliqué à la machine à vapeur les résultats de la théorie mécanique de la chaleur. Mais bien que ces travaux, et surtout ceux de M. Clausius, donnent une base solide à la théorie rationnelle de la machine à vapeur, il reste cependant encore beaucoup à faire, avant que cette théorie puisse être employée pour des calculs pratiques.

En effet, on ne peut pas encore déterminer d'une manière simple l'effet qui est exercé par la vapeur d'eau pendant une détente variable, et cependant c'est un des problèmes les plus importants pour la solution desquels la théorie mécanique de la chaleur puisse être utilisée. J'ai souvent, dans mes études sur la machine à vapeur, été à même d'éprouver ce qui, à cet égard, manque à la théorie, et c'est pour essayer de combler cette lacune que je me suis livré à des travaux dont je vais exposer quelques résultats.

---

(1) Extrait des *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Stockholm*, 1865.

Admettons que la vapeur d'eau saturée à la pression p_1 et à la température absolue T_1 se dilate en subissant constamment une contre-pression aussi grande que sa pression actuelle et sans qu'il y ait accroissement ou diminution de chaleur; le travail qui a été effectué, lorsque la pression a été réduite à p et la température à T, est, comme M. Clausius l'a trouvé ([1]),

$$(1)\quad W = mup - m_1 u_1 p_1 + \frac{1}{A}[m_1 r_1 - mr + Mc(T_1 - T)].$$

W désigne ici le travail effectué par la vapeur, M le poids total de la vapeur et de l'eau à l'état liquide, m_1 et m le poids de la vapeur au commencement et à la fin de la détente, r_1 et r la chaleur de vaporisation aux températures T_1 et T, u_1 la différence entre le volume de l'unité de poids de vapeur à son maximum de densité et le volume de l'eau à la température T_1; u la même différence de volume à la température T; $\frac{1}{A}$ est l'équivalent mécanique de la chaleur et c la chaleur spécifique de l'eau, qui est ici supposée constante.

M. Clausius a aussi trouvé qu'entre m et m_1 existe la relation suivante :

$$(2)\qquad \frac{mr}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - Mc \log \frac{T}{T_1}.$$

En outre, si σ représente le volume de l'unité de poids de liquide, et v_1 et v les volumes de la masse entière aux températures T_1 et T, on a

$$(3)\qquad \begin{cases} v_1 = m_1 u_1 + M\sigma, \\ v = m\,u + M\sigma. \end{cases}$$

Les équations (1), (2) et (3) contiennent certainement la solution de tous les problèmes que l'on peut se proposer sur

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. XCVII, p. 463.

l'état de la vapeur pendant la détente, mais sous une forme extrêmement incommode pour des calculs pratiques. Il nous faut d'abord amener l'équation (1) à une forme un peu plus simple; on trouve

$$WA = m_1(r_1 - Ap_1 u_1) - m(r - Apu) + Mc(T_1 - T),$$

ou bien, si nous posons $\rho_1 = r_1 - Ap_1 u_1, \rho = r - Apu$,

$$(4) \qquad WA = m_1 \rho_1 - m\rho + Mc(T_1 - T).$$

WA représente le nombre d'unités de chaleur qui pendant la détente est transformé en travail mécanique, les quantités ρ_1 et ρ sont ce que M. Zeuner appelle la *chaleur latente intérieure de la vapeur*.

Si l'on désigne le degré de détente, c'est-à-dire le rapport des volumes au commencement et à la fin de la détente, par ε, on trouve

$$(5) \qquad \varepsilon = \frac{mu + M\sigma}{m_1 u_1 + M\sigma}.$$

Les équations (2), (4) et (5) peuvent remplacer les équations (1), (2) et (3) pour représenter l'effet de la vapeur pendant la détente. Elles sont assez simples, mais elles ne mettent pas assez en évidence l'influence que le degré de détente, les circonstances dans lesquelles se trouve la vapeur et la quantité d'eau qu'elle peut apporter avec elle exercent sur la grandeur du travail obtenu. Le meilleur moyen d'arriver à un bon résultat, à cet égard, serait de calculer des Tables où l'on mettrait, à côté de l'effet produit, la quantité de vapeur condensée pour différents degrés de détente et différentes pressions. Mais là surgit une difficulté dans l'influence exercée par l'humidité de la vapeur; il semble qu'il serait nécessaire de calculer une Table pour chaque état correspondant à une proportion donnée d'eau et de vapeur, ce qui augmenterait considérablement les calculs. Toutefois, comme nous allons le voir, ces calculs ne sont nécessaires que pour la vapeur sèche,

attendu qu'on peut facilement en déduire la plupart des valeurs qui correspondent à un contenu donné d'humidité.

Supposons pour plus de simplicité $M = 1$, et appelons *degré d'humidité* la quantité d'eau qui accompagne la vapeur. Si l'on représente par n_1 le degré d'humidité au commencement de la détente, on a

$$(6) \qquad n_1 = 1 - m_1.$$

Si maintenant nous supposons que c'est de la vapeur complétement sèche, mais saturée qui se dilate, la quantité de vapeur à la fin de la détente est, conformément à l'équation (2),

$$m' = \frac{T}{r}\left(\frac{r_1}{T_1} - c \log \frac{T}{T_1}\right).$$

D'un autre côté, si c'est de la vapeur humide qui se dilate, la quantité de vapeur qui reste à la fin de la détente est

$$m = \frac{T}{r}\left(\frac{m_1 r_1}{T_1} - c \log \frac{T}{T_1}\right),$$

en supposant que l'on pousse la détente assez loin pour que la température et la pression de la vapeur soient les mêmes que dans le premier cas. En retranchant membre à membre les deux dernières équations, il vient

$$(7) \qquad m' - m = \frac{T r_1}{T_1 r}(1 - m_1) = n_1 \frac{T r_1}{T_1 r}.$$

On voit par là que la différence dans la quantité de vapeur qui reste à la fin de la détente, suivant que la vapeur qui se dilate est humide ou sèche, est proportionnelle au degré d'humidité.

Le nombre d'unités de chaleur transformé en travail, quand on a affaire à de la vapeur sèche, est, d'après l'équation (4),

$$W'A = \rho_1 - m'\rho + c(T_1 - T).$$

D'un autre côté, on a pour la vapeur humide

$$WA = m_1 \rho_1 - m\rho + c(T_1 - T).$$

Si l'on soustrait ces deux équations l'une de l'autre, il vient

$$(8)\quad \begin{cases} W'A - WA = \rho_1(1 - m_1) - \rho(m' - m), \\ \quad = n_1\left(\rho_1 - \rho\dfrac{Tr_1}{T_1 r}\right), \end{cases}$$

ce qui montre que la différence entre le travail dû à la vapeur humide et celui fourni par la vapeur sèche est aussi proportionnel au degré d'humidité.

Les équations (7) et (8) peuvent servir avantageusement au calcul des Tables de l'effet utile de la vapeur. Si, en effet, on établit une Table pour la vapeur sèche, et qu'on y fasse entrer les valeurs des coefficients $\dfrac{Tr_1}{T_1 r}$ et $\rho_1 - \rho\dfrac{Tr_1}{T_1 r}$, on pourra facilement en déduire les Tables qui correspondent à la vapeur humide. Il suffira pour cela de multiplier les valeurs de ces coefficients par le degré d'humidité, et l'on obtiendra les quantités de vapeur ou de travail qui doivent être retranchées de celles qui correspondent à de la vapeur sèche.

Quant au degré de détente de la vapeur humide, on l'obtient en mettant l'équation (5) sous la forme suivante, où s et s_1 représentent les volumes de l'unité de poids de vapeur saturée aux températures absolues T et T_1, et n le degré d'humidité à la fin de la détente :

$$(9)\quad \varepsilon = \frac{m(s-\sigma)+\sigma}{m'(s_1-\sigma)+\sigma} = \frac{ms+n\sigma}{m_1 s_1 + n_1\sigma}.$$

C'est d'après ces principes qu'on a calculé la Table suivante pour la vapeur d'eau sèche et saturée, soumise à des pressions variant de 1 à 8 atmosphères. La première colonne indique la pression et la température primitives de la vapeur au commencement de la détente; la seconde et la troisième colonne les mêmes quantités à la fin de la dé-

tente; la quatrième colonne donne le degré de détente; la cinquième et la sixième colonne contiennent l'expression en unités de chaleur et en kilogrammètres du travail correspondant à chaque degré de détente par kilogramme de vapeur; la septième et la huitième colonne marquent la quantité de vapeur qui reste à la fin de la détente et celle qui a été condensée; enfin la neuvième et la dixième colonne renferment les valeurs des coefficients qui servent à passer de la vapeur sèche à la vapeur humide, à l'aide des équations (7) et (8).

Dans les calculs on a admis $C = 1,0244$ et $\frac{1}{A} = 424$; les valeurs de r et de ρ calculées par M. Zeuner d'après les données de M. Regnault y ont été aussi employées.

Si l'on construit des courbes ayant pour abscisses et pour ordonnées des quantités proportionnelles au degré de détente et au travail produit, pour une même pression, on reconnaît que le nombre d'unités de chaleur qui se transforment en travail est un peu plus grand, au même degré de détente, à mesure que la pression primitive de la vapeur est plus grande. On voit de la même manière que la quantité de vapeur qui se condense pendant la détente croît aussi un peu avec la pression primitive de la vapeur.

$p_1 t_1$	p	t	s	WA	W	m	$1-m$	$\frac{T r_1}{T_1 r}$	$\rho_1-\rho\frac{T r_1}{T_1 r}$
1atm	0,75	92,15	1,290	10,08	4273,9	0,98360	0,01640	0,96894	9,41
100° c.	0,50	81,71	1,845	25,09	10638,2	0,95925	0,04075	0,92651	23,11
	0,25	65,35	3,436	45,81	19423,4	0,92801	0,07199	0,86785	41,88
1atm, 25.	1,00	100,00	1,218	7,91	3353,8	0,98704	0,01296	0,97503	7,38
106°, 35	0,75	92,15	1,572	17,87	7575,6	0,97104	0,02896	0,94475	16,56
	0,50	81,71	2,254	31,39	13309,4	0,94980	0,05020	0,90545	28,85
	0,25	65,35	4,188	53,18	22548,3	0,91676	0,08324	0,84617	48,21
1atm, 50	1,25	106,35	1,175	6,58	2789,9	0,98925	0,01075	0,97897	6,12
111°, 74	1,00	100,00	1,430	14,67	6218,0	0,97605	0,02395	0,95452	13,35
	0,75	92,15	1,847	24,27	10290,5	0,96088	0,03912	0,92487	22,33
	0,50	81,71	2,649	37,66	15967,8	0,94007	0,05993	0,88641	34,36
	0,25	65,35	5,531	59,24	25117,8	0,90766	0,09234	0,82837	53,32
1atm, 75	1,50	111,74	1,145	5,59	2370,2	0,99072	0,00928	0,98169	5,19
116°, 43	1,25	106,35	1,345	12,11	5134,6	0,98017	0,01983	0,96104	11,20
	1,00	100,00	1,639	19,88	8429,1	0,96769	0,03231	0,93704	18,29
	0,75	92,15	2,116	29,64	12567,3	0,95230	0,04770	0,90794	27,11
	0,50	81,71	3,034	42,93	18202,3	0,93185	0,06815	0,87018	38,92
	0,25	65,35	5,643	64,32	27271,7	0,89998	0,00002	0,81321	57,53
2atm	1,75	116,43	1,125	4,89	2073,4	0,99189	0,00811	0,98380	4,54
120°, 60	1,50	111,74	1,288	10,44	4426,6	0,98275	0,01725	0,96579	9,64
	1,25	106,35	1,513	16,92	7174,1	0,97237	0,02763	0,94547	15,55
	1,00	100,00	1,843	24,62	10438,9	0,96009	0,03991	0,92186	22,53
	0,75	92,15	2,380	34,32	14551,7	0,94493	0,05507	0,89324	31,21
	0,50	81,71	3,416	47,51	20144,2	0,92479	0,07521	0,85608	42,83
	0,25	65,35	6,352	68,76	29154,3	0,89338	0,10662	0,80004	61,13
2atm, 25	2,00	120,60	1,109	4,34	1840,2	0,99279	0,00721	0,98546	4,02
127°, 80	1,75	116,43	1,247	9,21	3905,0	0,98480	0,01520	0,96951	8,48
	1,50	111,74	1,429	14,70	6232,8	0,97583	0,02417	0,95175	13,51
	1,25	106,35	1,679	21,14	8963,4	0,96555	0,03445	0,93173	19,34
	1,00	100,00	2,046	28,80	12211,2	0,95347	0,04653	0,90847	26,22
	0,75	92,15	2,641	38,45	16303,2	0,93848	0,06152	0,88025	34,77
	0,50	81,71	3,790	51,54	21852,9	0,91863	0,08187	0,84364	46,22
	0,25	65,35	7,050	72,65	30803,6	0,88762	0,11238	0,78841	64,26

$p_1\ t_1$	p	t	ε	WA	W	m	$1-m$	$\frac{T r_1}{T_1 r}$	$\rho_1-\rho\frac{T r_1}{T_1 r}$
2atm, 50 127°, 80	2,25	124,36	1,097	3,92	1662,1	0,99348	0,00652	0,98674	3,62
	2,00	120,60	1,217	8,17	3462,1	0,98637	0,01363	0,97240	7,58
	1,75	116,43	1,368	13,06	5537,4	0,97849	0,02151	0,95665	11,99
	1,50	111,74	1,567	18,54	7861,0	0,96960	0,03040	0,93913	16,95
	1,25	106,35	1,841	25,10	10642,4	0,95949	0,04051	0,91638	22,70
	1,00	100,00	2,244	32,54	13797,0	0,94754	0,05146	0,89642	2,,49
	0,75	92,15	2,898	42,13	17863,1	0,93276	0,06724	0,86858	37,92
	0,50	81,71	4,159	55,15	23383,6	0,91312	0,08688	0,83245	49,22
	0,25	65,35	7,739	76,15	32287,6	0,88248	0,11752	0,77795	67,03
3atm 133°, 91	2,50	127,80	1,173	6,89	2919,9	0,98849	0,01151	0,97666	6,24
	2,00	120,60	1,427	14,94	6335,5	0,97537	0,02463	0,94971	13,69
	1,50	111,74	1,840	25,14	10660,9	0,95896	0,04104	0,91786	22,49
	1,00	100,00	2,635	39,01	16541,3	0,93738	0,06262	0,87551	35,05
	0,50	81,71	4,885	61,40	26033,6	0,90369	0,09631	0,81303	54,32
	0,25	65,35	9,094	81,58	34588,1	0,87393	0,12607	0,75981	71,71
3atm, 50 139°, 24	3,00	133,91	1,147	5,80	3093,4	0,99032	0,00968	0,97975	5,31
	2,50	127,80	1,346	12,54	5314,9	0,97922	0,02078	0,95689	11,43
	2,00	120,60	1,637	20,61	8736,7	0,96617	0,03383	0,93048	18,68
	1,50	111,74	2,111	30,72	13024,4	0,95008	0,04992	0,89865	27,65
	1,00	100,00	3,023	42,34	17952,6	0,92890	0,07110	0,85778	39,60
	0,50	81,71	5,607	66,67	28266,2	0,89582	0,10418	0,79657	58,53
	0,25	65,35	10,439	87,29	37012,6	0,86631	0,13369	0,74442	75,56
4atm 144°, 00	3,50	139,24	1,122	5,08	2153,9	0,99149	0,00851	0,98198	4,64
	3,00	133,91	1,286	10,71	4541,1	0,98198	0,01802	0,96209	9,84
	2,50	127,80	1,509	17,51	7425,5	0,97107	0,02893	0,93964	15,86
	2,00	120,60	1,837	25,84	10955,8	0,95825	0,04175	0,91371	22,98
	1,50	111,74	2,361	35,52	15060,5	0,94243	0,05757	0,88245	31,76
	1,00	100,00	3,393	49,21	20863,6	0,92160	0,07840	0,84231	43,57
	0,50	81,71	6,294	71,24	30207,1	0,88904	0,11096	0,78223	62,10
	0,25	65,35	11,721	91,73	38891,7	0,85998	0,14002	0,73110	78,84

peut-être des carbures contenus dans le goudron de houille :

$$C^4H^2 + C^{20}H^8 = C^{24}H^{10}.$$

Et ainsi de suite indéfiniment.

Chacune de ces réactions a été vérifiée individuellement. Toutes ont lieu, je le répète, directement et sur les carbures d'hydrogène libres.

Mais, s'il en est ainsi, si les actions réciproques et directes des carbures pyrogénés se manifestent avec le même caractère de nécessité que les réactions ordinaires de la chimie minérale, il en résulte que partout où l'acétylène prend naissance à la température rouge, on doit obtenir la même suite de réactions, et observer la formation méthodique de la série de carbures d'hydrogène que je viens d'énumérer.

J'ai cru utile de vérifier cette conclusion par des expériences directes, exécutées sur les carbures qui fournissent l'acétylène en vertu des réactions les plus régulières; je veux parler du gaz oléfiant ou éthylène, lequel produit l'acétylène (¹) par une simple perte d'hydrogène :

$$\underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} = \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2,$$

et du formène, ou gaz des marais, lequel produit l'acétylène (²) par une condensation régulière :

$$\underbrace{2C^2H^4}_{\text{Formène.}} = \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + 3H^2.$$

I. J'ai donc fait passer le gaz oléfiant pur et sec à travers un tube de porcelaine rouge de feu, en évitant d'élever trop haut la température. On dirige les gaz dans l'acide nitrique fumant, de façon à absorber la vapeur de benzine. Il suffit de décomposer quelques litres de gaz oléfiant pour

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 53 et 57.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 59.

pouvoir manifester la benzine avec pleine évidence. A cet effet, on précipite par l'eau la nitrobenzine, on la récolte, en agitant le liquide avec un peu d'éther ; on distille dans une petite cornue, pour chasser l'éther; puis on ajoute de la limaille de fer et de l'acide acétique. On distille doucement; on neutralise la liqueur distillée avec un peu de chaux éteinte, et il est facile de produire alors à l'aide du chlorure de chaux la magnifique coloration bleue qui caractérise l'aniline. Elle se produit avec une telle intensité, au moyen des produits pyrogénés du gaz oléfiant, qu'il suffirait de détruire une centaine de centimètres cubes de ce gaz, et peut-être moins encore, pour obtenir les réactions de la benzine.

Cependant, j'ai cru devoir répéter l'expérience sur une plus grande échelle, afin d'isoler en nature la benzine elle-même et, s'il se pouvait, les autres carbures pyrogénés prévus par la théorie. J'ai fait passer les gaz de la réaction à travers un tube en U, refroidi et communiquant avec un petit récipient par une tubulure verticale, placée à la partie médiane et inférieure du tube en U. J'ai condensé ainsi une certaine proportion d'un liquide goudronneux, que j'ai soumis ensuite à des rectifications. J'en ai extrait les corps suivants :

1° La benzine liquide et pure, $C^{12}H^{6}$, dont il est facile de vérifier les caractères;

2° Le styrolène pur, $C^{16}H^{8}$. J'ai caractérisé ce carbure [1] par son état, son odeur, son point d'ébullition (vers 145°), ses promptes transformations en polymères au contact de l'iode et de l'acide sulfurique; enfin et surtout par la formation de l'iodure cristallisé que le styrolène forme, lorsqu'on l'agite avec une solution aqueuse et concentrée d'iodure de potassium ioduré, et que l'on étend presque aussitôt la liqueur avec de l'eau. La forme cristalline de cet iodure,

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 169.

étudiée au microscope, et son changement spontané en iode et polystyrolène, dans l'espace de quelques heures, sont extrêmement caractéristiques. En effet toutes ces propriétés ne se manifestent qu'avec le styrolène, et même seulement avec le styrolène très-pur.

J'ai ainsi caractérisé le styrolène formé aux dépens du gaz oléfiant. Dans cette décomposition, la proportion en est moindre que celle de la benzine.

La benzine et le styrolène sont les seuls carbures volatils au-dessous de 200 degrés qui prennent naissance en proportion notable; ce qui confirme la régularité des relations qui existent entre le corps décomposé et les produits de sa métamorphose.

3° Vers 200 degrés et au-dessus distillent divers liquides, qui ne tardent pas à se prendre en une masse cristalline.

Je pense que les plus volatils de ces liquides sont formés par l'hydrure de naphtaline, dont ils possèdent l'odeur et le degré de volatilité; mais je ne connais point jusqu'ici de réaction propre à caractériser de petites quantités de ce carbure : sa formation n'est donc point démontrée.

Au contraire, il est facile de reconnaître que les cristaux condensés dans la partie la plus volatile sont constitués par la naphtaline. Ce même carbure se manifeste d'ailleurs avec son aspect et ses formes ordinaires dans l'allonge traversée par le courant gazeux pendant la décomposition. J'y insiste d'autant moins que M. Magnus a déjà observé, il y a bien longtemps, la formation de la naphtaline dans la décomposition du gaz oléfiant.

II. Je vais maintenant exposer la décomposition par la chaleur rouge du formène ou gaz des marais. Cette décomposition fournit d'abord de l'acétylène, comme je l'ai constaté il y a sept ans (¹), mais en moindre quantité que celle du gaz oléfiant.

(¹) *Annales de Chimie et Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 59.

La benzine prend aussi naissance, comme il est facile de s'en assurer, en dirigeant quelques litres de gaz des marais à travers un tube rouge, puis au sein de l'acide nitrique fumant. J'ai ainsi obtenu successivement : la nitrobenzine, l'aniline et la belle coloration bleue qui caractérise cette substance.

Le styrolène existe probablement aussi. Je n'ai pas réussi à l'isoler avec pleine certitude, en opérant avec le formène seul. Mais en opérant avec un mélange de formène et de benzine, dirigés très-lentement à travers un tube rouge, j'ai pu isoler le styrolène. La distillation fractionnée des produits, répétée à trois reprises, a fourni ce carbure avec tous ses caractères. Aucune proportion sensible de toluène ou d'un autre homologue de la benzine n'a pris naissance dans cette expérience, résultat négatif auquel j'étais déjà arrivé précédemment ([1]).

Enfin, la naphtaline se condense dans les allonges, avec ses caractères ordinaires et conformément aux observations que j'ai publiées, il y a plusieurs années, sur la décomposition du gaz des marais ([2]).

En résumé, la formation de l'acétylène, C^4H^2, qui représente le produit ultime des décompositions pyrogénées, a pour conséquence la formation nécessaire d'une certaine quantité de benzine, $C^{12}H^6$, par condensation polymérique. Mais, la benzine et l'acétylène se trouvant en présence à la température rouge, la formation du styrolène, $C^{16}H^8$, est une nouvelle conséquence de leur action réciproque. La formation de la naphtaline résulte à son tour de l'action réciproque entre l'acétylène et le styrolène, ou, d'une manière plus éloignée, entre la benzine et l'acétylène.

Cette formation presque universelle de la naphtaline, reconnue par tant d'observateurs, a été aperçue tout d'a-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 85.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 62.

bord, parce que le carbure est cristallisé et doué de propriétés très-caractéristiques; mais elle était demeurée jusqu'ici sans explication, faute d'avoir reconnu la présence non moins universelle de la benzine, et surtout la présence et les actions directes de l'acétylène, générateur fondamental des carbures pyrogénés.

CARBURES PYROGÉNÉS.

(2e Mémoire.)

SUR LA TRANSFORMATION DIRECTE DU GAZ DES MARAIS EN CARBURES PLUS CONDENSÉS;

PAR M. BERTHELOT.

I. Toutes les fois que le gaz des marais prend naissance à une haute température, soit par synthèse, soit par analyse, sa formation est accompagnée par celle du gaz oléfiant et des carbures condensés $C^{2n}H^{2n}$. Pour interpréter ces résultats, j'avais admis jusqu'à présent (1) qu'une portion du gaz des marais se condense à l'état naissant, ou, pour mieux dire, se combine à une autre portion du même carbure, avec perte d'hydrogène. Ainsi se forme d'abord l'éthylène

$$C^2H^4 + C^2H^4 - 2H^2 = C^4H^4 = C^2H^2(C^2H^2);$$

lequel agit à son tour sur le gaz des marais pour engendrer le propylène

$$C^2H^4 + C^4H^4 - H^2 = C^6H^6 = C^2H^2(C^4H^4);$$

puis le butylène

$$C^8H^8 \quad \text{ou} \quad C^2H^2(C^6H^6), \text{ etc.}$$

(1) *Leçons sur les Méthodes générales de synthèse*, p. 342. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 63.

Je vais établir par des expériences directes que le gaz des marais libre possède les propriétés que j'avais attribuées à ce carbure naissant.

Pour s'en assurer, il suffit de faire passer très-lentement le gaz des marais, soigneusement purifié ([1]), à travers un tube de porcelaine chauffé à une température rouge modérée : une quantité notable de gaz oléfiant et de carbures homologues plus condensés, tels que le propylène, prennent alors naissance.

Ces carbures ont été recueillis sous forme de bromures ([2]); chaque bromure a été isolé par des distillations; puis j'ai régénéré chaque carbure en nature, par la réaction de l'iodure de potassium, de l'eau et du cuivre et conformément à la méthode que j'ai donnée il y a douze ans ([3]). L'éthylène est le plus abondant des carbures $C^{2n}H^{2n}$, formés par la condensation du gaz des marais.

J'ai cru utile de reproduire cette expérience avec un gaz des marais préparé à basse température et dont la pureté fût plus assurée que celle du gaz des acétates.

J'ai donc préparé ce gaz au moyen de l'éther méthyliodhydrique, C^2H^3I, et conformément à la « Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques » que j'ai publiée il y a deux ans ([4]).

La réaction de l'acide iodhydrique sur l'éther méthyliodhydrique commence entre 150 et 200 degrés. Vers 200 de-

---

([1]) Par les réactions successives de l'eau, du brome, de la potasse et de l'acide sulfurique concentré.

Quand le mélange d'acétate de soude et de chaux sodée est chauffé très-lentement, le gaz des marais est pour ainsi dire exempt des carbures $C^{2n}H^{2n}$, ce qui en rend plus facile la purification.

([2]) Après avoir au préalable purgé les gaz d'acétylène.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LI, p. 54 (1857). — Avec l'iodure de potassium et l'eau *seulement*, sans aucun métal, je rappellerai qu'on obtient l'hydrure d'éthylène; cette réaction pour préparer les hydrures est aussi générale que celle qui reproduit l'éthylène et ses homologues par l'addition du cuivre.

([4]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 710.

grés, elle peut être rendue complète, mais seulement au bout de cinquante à soixante heures. Vers 270 degrés, elle s'effectue en quelques heures :

$$C^2H^3I + HI = C^2H^4 + I^2.$$

J'ai préparé ainsi plusieurs litres de gaz des marais très-pur, et j'ai répété avec ce gaz la formation des carbures $C^{2n}H^{2n}$. La proportion de l'éthylène régénéré en nature de son bromure s'est élevée à plus de 10 centimètres cubes par litre de gaz des marais employé, et cela malgré les pertes considérables entraînées par la purification dudit bromure.

Ainsi le gaz des marais libre, C^2H^4, donne naissance aux divers carbures polyméthyléniques...... $(C^2H^2)^n$; j'ai établi précédemment qu'il donne aussi naissance aux divers carbures polyacétyléniques.. $(C^4H^2)^n$ et aux carbures qui en dérivent par perte d'hydrogène.

Ces carbures, de plus en plus condensés, de moins en moins hydrogénés, se produisent dans la destruction de la plupart des composés organiques : ils sont les termes successifs de cette *décomposition par condensation moléculaire*, caractéristique des substances organiques, et dont les corps humoïdes et charbonneux représentent les résultats extrêmes [1]. Ce sont là des phénomènes typiques, d'autant plus intéressants qu'ils se développent ici, suivant une loi régulière et aux dépens du gaz des marais, c'est-à-dire du plus simple de tous les carbures d'hydrogène.

II. On vient de rappeler la formation de l'acétylène aux dépens du gaz des marais :

$$2C^2H^4 = C^4H^2 + 3H^2.$$

Cette formation est en relation avec celle de l'éthylène. En effet, l'éthylène se décompose partiellement au rouge

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 475.

en acétylène et hydrogène :

$$C^4H^4 = C^4H^2 + H^2;$$

réciproquement l'acétylène et l'hydrogène naissants, et même ces corps libres, reproduisent de l'éthylène. Entre ces trois gaz, il se produit au rouge une sorte d'équilibre ([1]), analogue à celui des réactions éthérées, et qui subsiste tant qu'il n'est pas troublé par le progrès plus lent des condensations moléculaires.

Ces notions conduisent encore à admettre l'existence de l'hydrure d'éthylène, C^4H^6, dans les mêmes milieux. En effet, j'ai trouvé que l'hydrure d'éthylène se forme par la réaction directe de l'éthylène et de l'hydrogène libre :

$$C^4H^4 + H^2 = C^4H^6;$$

réciproquement l'hydrure d'éthylène libre se décompose en partie en hydrogène et éthylène : entre ces trois gaz, il se produit au rouge un équilibre comparable à celui des réactions éthérées ([2]). J'ai été ainsi conduit à examiner si le gaz des marais libre engendrerait par sa transformation l'hydrure d'éthylène. Quoique la recherche d'une petite quantité de ce carbure soit beaucoup plus difficile que celle de l'éthylène ou de l'acétylène, je crois cependant avoir réussi à en démontrer l'existence, en tirant parti de la solubilité de l'hydrure d'éthylène dans l'alcool, solubilité triple de celle du gaz des marais.

A cet effet, j'ai dirigé le gaz des marais purifié à travers un tube rouge, comme précédemment; puis, après avoir débarrassé le gaz de la réaction de l'acétylène et des carbures $C^{2n}H^{2n}$, formés à la température rouge, j'ai saturé plusieurs litres d'alcool avec les gaz de ladite réaction. J'ai dégagé, par ébullition, la partie dissoute; je l'ai traitée de nouveau par une quantité d'alcool insuffisante pour tout dissoudre.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 431, 436, 471.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 431.

J'ai fait bouillir encore et j'ai répété jusqu'à cinq fois cette série d'opérations, jusqu'à ce que le dernier gaz obtenu fût réduit à quelques centimètres cubes.

D'après l'analyse, ce dernier gaz était formé de 7,5 d'hydrure d'éthylène et de 92,5 de gaz des marais.

Au contraire, le gaz des marais qui n'avait pas traversé le tube rouge, soumis à la même série d'épreuves, n'a pas fourni de trace appréciable d'hydrure d'éthylène; ce qui est un contrôle nécessaire de l'expérience principale.

Ainsi la transformation des gaz des marais libre fournit de l'hydrure d'éthylène :

$$C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6 = C^2H^2(C^2H^4).$$

Elle donne donc naissance aux trois carbures qui renferment quatre équivalents de carbone :

Acétylène..	$(C^2H)^2$ ou C^4H^2,
Éthylène....	$(C^2H^2)^2$ ou C^4H^4,
Hydrure d'éthylène.....	$(C^2H^3)^2$ ou C^4H^6;

et ces carbures sont liés entre eux et à l'hydrogène par des relations d'équilibre telles, que la formation de l'un quelconque de ces gaz a pour conséquence la formation des deux autres.

III. Ces mêmes considérations d'équilibre, fondées sur la réciprocité des réactions, expliquent pourquoi le gaz des marais, dirigé à travers un tube rouge, ne se décompose que partiellement, en fournissant des carbures condensés. Il ne s'agit point ici d'une réciprocité immédiate, telle que celle de l'hydrure d'éthylène avec l'éthylène et l'hydrogène, mais d'une chaîne formée de réactions, dont j'ai observé par expérience tous les anneaux séparément (¹). Voici quelle est cette chaîne remarquable :

(¹) *Voir* les chaînes analogues relatives à la formation du phényle, de la naphtaline, de l'anthracène, etc., *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 41.

1° Le gaz des marais se transforme en hydrure d'éthylène et hydrogène; la réaction inverse n'existe pas; mais

2° L'hydrure d'éthylène pur se décompose en partie en gaz des marais, acétylène et hydrogène :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$

J'ai établi ailleurs ([1]) que cette réaction est le type de la transformation pyrogénée des carbures d'hydrogène dans leurs homologues inférieurs. Dans le cas présent, elle reproduit le gaz des marais et l'acétylène.

3° Or cet acétylène tend à reformer avec l'hydrogène de l'éthylène d'abord, puis de l'hydrure d'éthylène; d'où résultent deux nouvelles réactions et leurs réciproques.

Ce qui fait en somme un système de six réactions opérées entre cinq corps, savoir : le gaz des marais, l'hydrure d'éthylène, l'éthylène, l'acétylène et l'hydrogène. En vertu de ces réactions, l'existence simultanée de l'hydrogène et de l'un quelconque desdits carbures a pour conséquence nécessaire l'existence de tous les autres.

J'ai cru devoir développer cette chaîne de réactions, afin de montrer comment on peut expliquer, par des jeux directs d'affinité, les équilibres complexes qui se manifestent dans les gaz et vapeurs organiques, sous l'influence d'une haute température.

CARBURES PYROGÉNÉS.

(3e Mémoire.)

SUR LES HYDRURES DES CARBURES D'HYDROGÈNE (SÉRIE STYROLÉNIQUE);

PAR M. BERTHELOT.

Un grand nombre de carbures peuvent être combinés avec l'hydrogène lui-même. Deux ordres d'hydrures pren-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 147.

nent ainsi naissance Les uns, tels que l'hydrure d'éthylène et en général les hydrures $C^{2n}H^{2n+2}$, sont des *hydrures absolument saturés,* incapables d'être unis intégralement avec une nouvelle proportion d'hydrogène. Les autres, au contraire, tels que les hydrures de styrolène, de naphtaline, etc., sont des *hydrures relativement saturés.* Ils se comportent d'ordinaire comme des carbures complets; mais ils sont susceptibles, dans certaines conditions, d'éprouver une hydrogénation nouvelle, qui les amène à l'état définitif de carbures absolument saturés.

J'ai montré dans ce Recueil ([1]) comment les réactions de ces hydrures relatifs peuvent être prévues par une théorie générale; fondée sur la saturation successive des molécules incomplètes dont la réunion concourt à former les hydrures.

Tous ces hydrures, soit relatifs, soit absolus, se préparent par la « Méthode universelle d'hydrogénation » que j'ai fait connaitre il y a deux ans. Par cette méthode ([2]), j'ai réussi à changer le styrolène, $C^{16}H^{8}$, d'abord en un hydrure relatif, $C^{16}H^{10}$, puis en un hydrure absolu, $C^{16}H^{18}$. J'ai aussi changé la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, d'abord en des hydrures relatifs, $C^{20}H^{10}$ et $C^{20}H^{12}$, correspondants à ses chlorures; puis en un carbure, $C^{20}H^{14}$; enfin en un corps saturé, $C^{20}H^{22}$. De même l'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, fournit successivement l'hydrure de camphène, $C^{20}H^{18}$, l'hydrurede terpilène, $C^{20}H^{20}$, enfin le carbure saturé, $C^{20}H^{22}$, etc.

Je vais m'attacher à développer ces relations entre le styrolène et l'hydrure de styrolène ou éthylbenzine ([3]).

Rappelons d'abord que j'ai formé le styrolène par syn-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XII, p. 72, 75, 77.

([2]) *Comptes rendus,* t. LXIV, p. 710, 760, 786, 829.

([3]) Les résultats relatifs aux hydrures de styrolène et de naphtaline ont été signalés, il y a près de deux ans, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* et depuis, dans le *Bulletin de la Société Chimique.* J'y reviendrai avec détails dans le présent Recueil.

thèse directe, en faisant agir la benzine sur l'acétylène [1] et sur l'éthylène :

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{16}H^{8} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}).$$

L'éthylbenzine est un autre carbure formé, comme on sait, par M. Fittig, en décomposant par le sodium un mélange de benzine bromée et d'éther bromhydrique : elle peut être envisagée comme produite par la substitution de l'hydrogène, H^{2}, par l'hydrure d'éthylène, $C^{4}H^{6}$, dans la benzine, $C^{12}H^{4}(H^{2})$:

$$C^{16}H^{10} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}).$$

En comparant cette formule à celle du styrolène, on reconnaît à première vue que l'éthylbenzine peut être regardée comme un *hydrure de styrolène*, formé par l'addition de l'hydrogène aux éléments de l'éthylène, inclus dans le styrolène :

$$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}[-]) + H^{2} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}).$$

On comprend ainsi pourquoi l'éthylbenzine offre les caractères d'un hydrure relatif, au même titre que la benzine elle-même.

J'ai confirmé ces vues théoriques, dans une expérience synthétique déjà publiée [2] en transformant le styrolène en hydrure, c'est-à-dire en éthylbenzine.

Pour compléter la démonstration, il reste à faire l'expérience inverse, c'est-à-dire à changer l'éthylbenzine en styrolène.

J'ai, en effet, exécuté ce changement par une double voie : tant par la méthode pyrogénée, dont les résultats sont plus directs, mais moins familiers aux chimistes d'aujourd'hui, que par la méthode des réactions indirectes et opérées à basse température.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 5.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 786.

Action de la chaleur sur l'éthylbenzine. — La vapeur d'éthylbenzine, dirigée très-lentement à travers un tube de porcelaine que l'on chauffe à une température rouge modérée, se décompose presque en totalité.

J'ai analysé les produits par la même méthode à laquelle j'ai déjà eu recours en étudiant l'action de la chaleur rouge sur le toluène et sur ses homologues ([1]). Pour éviter des redites, je crois inutile de la décrire ici de nouveau. Je signalerai seulement les produits obtenus et que j'ai caractérisés à la fois par leur analyse et par la détermination de leurs propriétés et réactions fondamentales.

1° Le produit le plus abondant de la réaction est le *styrolène* :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^4(C^4H^4) + H^2.$$

Ce carbure, une fois isolé, est facile à caractériser par son point d'ébullition, les réactions de l'acide sulfurique, de brome, de l'iode, et surtout par celle de l'iodure de potassium ioduré ([2]).

La formation du styrolène en grande quantité caractérise l'éthylbenzine et la distingue du xylène ou diméthylbenzine, carbure isomérique :

$$C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)].$$

En effet, le xylène, dans les mêmes conditions, fournit seulement des traces de styrolène ([3]).

Cette différence s'explique, parce que le styrolène dérive immédiatement de l'éthylbenzine, au même titre que l'éthylène de son hydrure :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^6 \ldots\ldots & C^4H^4 \\ C^{12}H^4(C^4H^6) \ldots\ldots & C^{12}H^4(C^4H^4). \end{array}\right.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 124.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 169.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 136.

Or, la transformation de la diméthylbenzine en styrolène exige la métamorphose préalable ou simultanée de deux résidus méthyléniques en un résidu éthylénique.

A la rigueur, cette métamorphose est possible; car j'ai prouvé qu'elle a lieu sur le formène naissant et même sur le formène libre ([1]), en engendrant l'éthylène et son hydrure :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^2H^4 + C^2H^4 - H^2 = C^4H^6 \ldots & C^4H^4 \\ C^{12}H^4[C^2H^2(C^2H^4)] \ldots\ldots\ldots\ldots & C^{12}H^4(C^4H^4); \end{array}\right.$$

mais elle ne s'effectue, soit avec le formène libre, soit avec son dérivé benzénique, que sur une faible quantité de matière.

2° En même temps que le styrolène, quoiqu'en proportion un peu moindre, on obtient de la *benzine* :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^6 + C^4H^4.$$

Je l'ai caractérisée par son point d'ébullition, et ses réactions ordinaires ([2]).

La formation de la benzine dans cette circonstance s'explique aisément. Rappelons, en effet, que le styrolène et l'hydrogène libres, chauffés au rouge, se changent en partie en benzine et éthylène, et réciproquement ([3]) : entre ces quatre corps, j'ai reconnu l'existence d'un équilibre comparable à celui des réactions éthérées.

Voilà les produits les plus abondants et en quelque sorte normaux de la décomposition de l'éthylbenzine. Mais, de même que dans la plupart des réactions organiques, il se forme aussi quelques produits secondaires, d'autant plus intéressants qu'ils répondent au changement pyrogéné de la molécule éthylique en molécule méthylique. Tels sont :

1° Le *toluène* ou *méthylbenzine*, $C^{14}H^8$ ou $C^{12}H^4(C^2H^4)$.

([1]) *Voir* ce volume, p. 148.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 161.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 464.

La proportion de ce corps s'élevait au tiers environ de celle du styrolène dans mes expériences, autant qu'on peut en juger dans des séparations par distillations fractionnées. J'ai caractérisé le toluène par son point d'ébullition, les réactions des acides sulfurique ordinaire et fumant, nitrique fumant, celle du brome, la transformation spécifique du toluène en acide benzoïque au moyen de l'acide chromique, etc.

La formation du toluène au moyen de l'éthylbenzine me paraît corrélative de celles de la naphtaline, $C^{20}H^8$, et de l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, carbures que j'ai également reconnus dans la même réaction, et cela en proportions correspondantes :

$$3C^{16}H^{10} = 2C^{14}H^8 + C^{20}H^8 + 3H^2,$$
$$3C^{16}H^{10} = 2C^{14}H^8 + C^{20}H^{10} + 2H^2.$$

Pour comprendre le mécanisme de ces formations, il suffit de se rappeler, d'un côté, que l'hydrure d'éthylène au rouge se décompose partiellement en formène et acétylène ([1]) :

$$2C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2;$$

tandis que, d'un autre côté ([2]), la naphtaline et son hydrure résultent de la réaction directe de la benzine sur l'acétylène :

$$\underbrace{2C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)]}_{\text{Naphtaline.}} + H^2.$$

Ce sont les mêmes réactions qui ont lieu sur les carbures naissants, dans la métamorphose de l'éthylbenzine en toluène et en naphtaline :

$$2C^{12}H^4(C^4H^6) = 2C^{12}H^4(C^2H^4) + C^4H^2 + H^2,$$
$$C^{12}H^4(C^4H^6) = C^{12}H^6 + C^4H^2 + H^2,$$
$$2C^4H^2 + C^{12}H^6 = C^{12}H^4[C^4H^2(C^4H^2)] + H^2.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 148.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 5.

En faisant la somme des réactions ci-dessus, on trouve :

$$3C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}) = 2C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}) + C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})] + 3H^{2}.$$

Observons encore que le changement de l'éthylbenzine en méthylbenzine,

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{4}),$$

est analogue au changement de l'éthylbenzine en acide benzoïque,

$$C^{12}H^{4}(C^{2}H^{2}O^{4}),$$

par oxydation.

2° Pour compléter la liste des carbures volatils au-dessous de 250 degrés que j'ai reconnus, je signalerai en dernier lieu une petite quantité (le tiers environ du poids du toluène) d'un carbure qui bout entre 135 et 140 degrés, et que j'ai isolé par trois séries de distillations systématiques, combinées avec l'emploi de l'acide sulfurique concentré.

Ce carbure offre tous les caractères des carbures benzéniques; il renferme probablement de l'*éthylbenzine* inaltérée; mais il contient certainement une forte proportion de *xylène* ou *diméthylbenzine*. En effet, son oxydation par l'acide chromique fournit de l'acide téréphtalique, composé qui caractérise le xylène et qui le distingue de son isomère l'éthylbenzine.

L'action de la chaleur rouge transforme donc une petite portion de l'éthylbenzine en diméthylbenzine, par une sorte de transposition moléculaire, laquelle résulte de la métamorphose d'un résidu éthylique, dédoublé en deux résidus méthyliques plus stables :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})}_{\text{Ethylbenzine.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]}_{\text{Diméthylbenzine.}}.$$

Formation du styrolène à basse température. — On réalise cette formation au moyen de l'éther styrolbromhydrique, liquide volatil entre 200 et 210 degrés, qui se prépare par la réaction de la vapeur de brome sur l'éthylben-

zine bouillante ([1]) :

$$C^{12}H^4(C^4H^6) + Br^2 = C^{12}H^4(C^4H^5Br) + HBr.$$

Pour le changer en styrolène, il suffit de lui enlever les éléments de l'acide bromhydrique :

$$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)] - HBr = C^{12}H^4(C^4H^4).$$

La formation du styrolène par cette voie est moins abondante que par voie pyrogénée et au moyen de l'éthylbenzine; mais elle rentre mieux dans les réactions que les chimistes ont coutume d'employer. Voici dans quelles conditions je l'ai observée :

1° En faisant agir à 180 degrés l'éther précédent sur les sels (acétate ou benzoate alcalin), on obtient une petite quantité de styrolène (et de métastyrolène), en même temps que les éthers styrolacétique ou benzoïque, produits principaux :

$$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)] + C^4H^3NaO^4 = C^{12}H^4(C^4H^4) + C^4H^4O^4 + NaBr.$$

Après réaction, on distille. Il passe d'abord un peu de styrolène, puis l'éther styrolacétique et enfin le styrolène régénéré de son polymère. On recueille séparément chacun de ces produits, l'un au-dessous de 200 degrés, l'autre entre 200 et 250 degrés; le dernier au-dessus de 300 degrés. On purifie le styrolène, par une nouvelle rectification opérée vers 145 degrés.

Cette réaction secondaire, qui fournit le carbure, se produit sur presque tous les éthers chlorhydriques et bromhydriques des alcools véritables, comme je l'ai observé il y a longtemps ([2]).

2° Le styrolène apparaît encore comme produit secon-

([1]) En même temps il se produit de l'éthylbenzine bromée, $C^{12}H^4Br(C^4H^6)$, corps isomère, bien plus stable et un peu plus volatil. Ces faits sont parallèles à ceux que l'on a observés dans la réaction du chlore et du brome sur le toluène.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 702.

daire et en même temps que l'éthylbenzine, dans la réaction du sodium sur l'éther styrolbromhydrique :

$$2C^{12}H^4(C^4H^5Br) + Na^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + C^{12}H^4(C^4H^6) + 2NaBr,$$

réaction dont un carbure nouveau et volatil vers 300 degrés, le styrolyle, $(C^{16}H^7)^2$, représente le produit principal.

3° Mais c'est la réaction de la potasse aqueuse sur l'éther styrolbromhydrique, à 180 degrés, qui fournit la plus grande quantité de styrolène :

$$C^{12}H^4[C^4H^4(HBr)] + KHO^2 = C^{12}H^4(C^4H^4) + KBr + H^2O^2.$$

Dans cette circonstance, le carbure est changé d'abord, sous les influences simultanées de la chaleur et de l'alcali, en métastyrolène. En distillant le produit hydrocarboné, on obtient au-dessus de 300 degrés un mélange de styrolène, régénéré de son polymère, et d'un corps oxygéné (probablement l'éther styrolénique, $C^{32}H^{18}O^2$). On redistille et on obtient cette fois vers 145 degrés le styrolène avec tous ses caractères.

Les observations qui précèdent ne tarderont pas sans doute à être généralisées, par la préparation du méthylstyrolène et des autres homologues et dérivés du styrolène. Elles établissent en même temps l'existence de toute une *série styrolénique*, correspondant terme pour terme aux dérivés de l'éthylène, et comprenant de même des carbures, un alcool et des éthers. J'ai formé cet alcool et ces éthers au moyen de l'éther styrolbromhydrique, obtenu lui-même par la réaction de la vapeur de brome sur l'éthylbenzine en ébullition. Cet éther fournit ensuite, par double décomposition, les éthers acétique et benzoïque, puis l'alcool styrolénique et ses dérivés. Voici la liste de ces composés, sur lesquels je reviendrai :

Styrolène........................ $C^{12}H^4[C^4H^4(-)]$,
Bromure de styrolène............ $C^{12}H^4[C^4H^4(Br^2)]$,
Hydrure de styrolène (éthylbenzine). $C^{12}H^4[C^4H^4(H^2)]$,

Éther styrolbromhydrique......... $C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(HBr)]$.
Éther styroliodhydrique .... $C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(HI)]$,
Éther styrolacétique.............. $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})]$.
Éther styrolbenzoïque............. $C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(C^{14}H^{6}O^{4})]$.
Styrolyle $[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{5})]^{2}$ .... ou $C^{12}H^{4}\{C^{4}H^{4}[C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})]\}$,
Alcool styrolénique............... $C^{12}H^{4}[C^{4}H^{4}(H^{2}O^{2})]$.

Plusieurs corps de cette série semblent exister dans les baumes et produits résineux, comme l'attestent la présence du styrolène dans le styrax, sa formation dans la distillation du benjoin et de diverses substances analogues ([1]), et ses relations avec les composés cinnamiques. Ce carbure me paraît destiné à jouer un rôle fondamental dans la synthèse des principes aromatiques naturels.

CARBURES PYROGÉNÉS.

(4e Mémoire.)

SUR LA FORMATION DU STYROLÈNE;

Par M. BERTHELOT.

Le styrolène est un des produits les plus simples et les plus généraux qui prennent naissance à la température rouge; car il se développe toutes les fois que la benzine et l'éthylène, libres ou naissants, se trouvent en contact. Ce même carbure préexiste dans une substance végétale, le styrax, et il est en relation directe avec l'acide cinnamique et l'essence de cannelle : toutes circonstances qui font pressentir quelque relation entre les réactions pyrogénées et les réactions de la chimie physiologique. Aussi l'étude des matières capables de fournir le styrolène par

([1]) *Voir* le Mémoire suivant.

leur décomposition me paraît-elle offrir un intérêt particulier.

Tout principe défini capable de fournir une quantité notable de styrolène, soit par l'action de la chaleur rouge, soit par la simple distillation sèche, doit en définitive dériver de la benzine et de l'éthylène; il doit pouvoir être reconstitué synthétiquement, en partant de ces deux générateurs.

Toute matière naturelle capable de fournir le même carbure en forte proportion, dans les mêmes circonstances, doit renfermer quelque principe défini dérivé de la benzine et de l'éthylène.

C'est ce point de vue qui m'a guidé dans les essais que je vais décrire sommairement.

I. — Distillation sèche des baumes et résines.

J'ai soumis à la distillation sèche dans une cornue de verre les composés suivants : benjoin, styrax, baume de Tolu, assa fœtida, sagapenum, mastic, storax calamite et storax en pains, colophane, myrrhe, baume du Pérou, baume de la Mecque, succin, bitume de Judée, sang-dragon, oliban, opoponax, galbanum, sandaraque, liquidambar.

Je me suis attaché seulement à rechercher le styrolène parmi les produits obtenus. J'en ai opéré la séparation à l'aide de trois et quatre séries de distillations fractionnées, en suivant la marche spéciale que j'ai déjà décrite à plusieurs reprises dans ce Recueil. Je n'ai regardé la présence du styrolène comme démontrée que lorsque j'ai réussi à constater tous ses caractères (*Annales de Chimie*, 4e série, t. XII, p. 169) et spécialement la formation de l'iodure de styrolène cristallisé, sous l'influence de l'iodure de potassium ioduré.

1. Le benjoin en larmes (Sumatra) a fourni une grande

quantité de styrolène (plus de 5 pour 100) facile à purifier. Un échantillon de benjoin en sorte en a fourni, au contraire, fort peu et mêlé avec divers carbures benzéniques, que j'ai cependant réussi à en séparer.

2. Le styrax liquide, privé à l'avance du styrolène préexistant et de l'acide cinnamique qu'il renferme, a fourni par distillation une nouvelle proportion de styrolène.

3. Le baume de Tolu a fourni également du styrolène. Ce carbure était accompagné par divers autres, dont l'un identique avec le toluène de M. Deville.

4. Le sang-dragon a fourni une grande quantité de styrolène, conformément aux expériences de MM. Glenard et Boudault d'une part ([1]), Blyth et Hofmann d'autre part ([2]).

5. Le liquidambar, malgré son odeur analogue au styrolène, n'a fourni que des résultats douteux.

6. Le baume du Pérou a été signalé par M. Scharling ([3]) comme fournissant du styrolène. Les carbures et autres corps que j'ai obtenus constituaient un mélange si compliqué que je n'ai pas réussi à en extraire le styrolène avec certitude.

7. Le storax calamite a produit un carbure tout à fait analogue au styrolène, mais mélangé avec d'autres principes qui ont empêché la formation de l'iodure cristallisé au moyen de l'iodure de potassium ioduré.

Les autres matières n'ont fourni aucun résultat dans la recherche du styrolène.

([1]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 2e série, t. VI, p. 257. — Ces savants ont obtenu le métastyrolène sous le nom de *draconyle*; MM. Blyth et Hofmann ont reconnu l'identité de ce corps avec le métastyrolène et la production du styrolène lui-même.

([2]) *Rapport annuel présenté en* 1846..., par Berzelius, traduction française, p. 376.

([3]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 184.

II. — Action de la chaleur rouge sur divers principes.

La formation du styrolène en grande quantité par l'action de la chaleur rouge est propre à mettre en évidence la constitution d'un principe organique, en tant que dérivé de la benzine et de l'éthylène : c'est ce que montrent mes expériences relatives à l'éthylbenzine. Or on a signalé la formation du styrolène au moyen du camphre et de l'essence de cannelle. J'ai répété ces expériences, et j'ai opéré également sur l'essence de térébenthine.

1. *Essence de térébenthine*, $C^{20}H^{10}$.

L'essence de térébenthine a été dirigée à travers un tube de porcelaine maintenu à une température rouge très-modérée ; elle s'est décomposée, avec formation de divers carbures pyrogénés.

J'ai d'abord recherché le styrolène parmi ces carbures ; mais je n'ai pas réussi à l'isoler avec certitude. Son existence est cependant probable, mais en proportion très-faible et trop petite pour conduire à admettre quelque relation simple entre la constitution du styrolène et celle de l'essence de térébenthine.

Ce résultat négatif a été confirmé par la faible proportion des carbures éthyléniques absorbables par le brome (2 à 3 centièmes) qui sont contenus dans les gaz de la réaction.

J'ai examiné les carbures qui ont passé au-dessous de 250 degrés, lorsque j'ai redistillé les produits de la réaction. Ces carbures appartiennent à deux groupes distincts ; les uns sont altérables par l'acide sulfurique : je les ai détruits sans les examiner. Les autres résistent à cet agent : ce sont des carbures benzéniques que j'ai séparés par trois séries de distillations fractionnées. J'ai obtenu les corps suivants :

Benzine, $C^{12}H^6$, en petite quantité ;

Toluène, $C^{14}H^{8}$, produit principal: j'ai vérifié sa transformation en acide benzoïque par oxydation;

Xylène, $C^{16}H^{10}$, produit notable, mais moins abondant: j'ai vérifié sa transformation en acide téréphtalique;

Cumolène, $C^{18}H^{12}$, peu abondant: j'ai vérifié sa transformation en cumolénure de potassium ([1]);

Cymène, $C^{20}H^{14}$, en très-petite quantité.

La naphtaline, $C^{20}H^{8}$, se forme aussi en quantité notable, comme il arrive toutes les fois que les homologues de la benzine éprouvent l'action de la température rouge ([2]).

2. *Camphre*, $C^{20}H^{16}O^{2}$.

J'ai fait deux expériences avec le camphre, dont l'une à la température la plus basse possible et dans des conditions telles qu'une partie du camphre résistait à la réaction. Dans les deux cas, les produits ont été à peu près les mêmes, savoir : des carbures benzéniques, des carbures altérables par l'acide sulfurique et des composés oxygénés.

Les carbures benzéniques ont été trouvés identiques avec ceux qui dérivent de l'essence de térébenthine, et ils se sont formés à peu près dans les mêmes proportions relatives; le toluène était le plus abondant.

La recherche du styrolène a fourni des résultats douteux. Son existence est cependant probable; mais la proportion en est trop faible pour qu'il soit permis d'admettre quelque relation simple entre la constitution du camphre et celle du styrolène.

Ce résultat négatif est en contradiction avec un énoncé contenu dans presque tous les Traités de Chimie ([3]), et

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 155.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 122.

([3]) GERHARDT, *Précis de Chimie organique*, t. II, p. 46 (1845). — *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 375. — GMELIN, *Handbuch der Chemie*, t. VI, p. 377.

d'après lequel le camphre, dirigé à travers un tube rouge, fournirait du styrolène.

En remontant à l'origine de cet énoncé, j'ai trouvé qu'il résultait de l'interprétation d'une expérience brièvement relatée par F. d'Arcet ([1]).

D'après cet auteur, le camphre chauffé à la température rouge fournit un produit goudronneux, lequel commence à bouillir vers 145 degrés. Le liquide qui distille d'abord, soumis à l'analyse, a donné :

Carbone	92,35
Hydrogène	7,65

D'Arcet n'a tiré de ces chiffres aucune conclusion, et il n'a indiqué aucun autre caractère du liquide qu'il avait obtenu. C'est Gerhardt qui a interprété ces résultats comme se rapportant au styrolène, sans doute d'après le point d'ébullition précité. Mais il est facile de voir que les résultats sont exacts et l'interprétation peu fondée.

En effet, le produit goudronneux fourni par le camphre, dans ma propre expérience, était un mélange très-compliqué. Soumis à la distillation, il a commencé à bouillir vers 160 degrés. J'ai recueilli d'abord ce qui passait entre 160 et 250 degrés, et j'ai redistillé ce produit : il a fourni en premier lieu de la benzine, mêlée avec beaucoup de toluène. Mais cette benzine même n'a commencé à passer qu'à une température de 120 degrés, c'est-à-dire très-supérieure au point d'ébullition normal du carbure pur. S'il en était ainsi, c'est parce que la benzine était retenue par les autres corps auxquels elle se trouvait mélangée. De 120 degrés, le thermomètre a monté presque aussitôt jusque vers 140 degrés; puis sa marche est devenue plus lente. Il a fallu quatre distillations fractionnées et systématiques pour séparer les produits et amener chaque carbure défini à son point d'ébullition normal.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVI, p. 110 (1837).

Ces faits ne sont donc pas en désaccord avec l'observation incomplète de d'Arcet, qui parle d'une seule distillation. Le liquide qu'il a analysé était évidemment un mélange voisin de la composition de la benzine, laquelle est isomérique avec le styrolène, ces deux carbures étant tous deux polymères de l'acétylène, $(C^4H^2)^3$ et $(C^4H^2)^4$. C'est une preuve de l'insuffisance de l'analyse élémentaire pour caractériser les carbures d'hydrogène.

Les détails qui précèdent montrent combien il est périlleux de vouloir tirer parti, par voie de simple interprétation, des expériences exécutées sur les carbures pyrogénés, à une époque où l'on ne soupçonnait guère leur complexité et où l'on ne connaissait pas exactement les procédés propres à les séparer ou à en vérifier la pureté.

3. *Essence de cannelle,* $C^{18}H^8O^2$.

On sait que cette essence est constituée principalement par l'aldéhyde cinnamique. D'après M. Mulder [1], elle fournit du styrolène sous l'influence de la température rouge.

J'ai répété cette expérience.

Les liquides obtenus au-dessous de 200 degrés dans une première rectification, ont pu, en effet, être séparés par des distillations fractionnées en benzine et en styrolène : ce dernier constitue le produit principal.

Au-dessus de 200 degrés on trouve la naphtaline et toute une série d'autres carbures cristallisables.

Il résulte de ces faits que l'observation de M. Mulder est parfaitement exacte. Elle s'accorde d'ailleurs avec la constitution de l'aldéhyde cinnamique, puisque l'acide cinnamique résulte de l'union du styrolène et de l'acide carbonique.

Cette expérience est une nouvelle preuve de l'utilité

( ) *Voir* Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. III, p. 374.

de la méthode pyrogénée pour établir la constitution des composés organiques. Les résultats de cette méthode ne sont en réalité ni plus compliqués, ni moins décisifs que les résultats obtenus par la méthode d'oxydation.

CARBURES PYROGÉNÉS.

(5e Mémoire.)

SUR LA FORMATION PYROGÉNÉE DE L'ACÉTYLÈNE DE LA SÉRIE BENZÉNIQUE (PHÉNYLACÉTYLÈNE);

PAR M. BERTHELOT.

M. Glaser vient de publier la découverte remarquable de l'acétylène de la série benzénique ou phénylacétylène [1], carbure qui diffère du styrolène ou phényléthylène par 2 équivalents d'hydrogène de moins :

Phényléthylène.........	$C^{16}H^{8}$	ou	$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})$.
Phénylacétylène.........	$C^{16}H^{6}$	ou	$C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2})$.

L'auteur le prépare soit au moyen du styrolène bromé, soit au moyen de l'acide phénylpropiolique. En terminant son Mémoire, il prévoit que le nouveau carbure pourra être formé par les mêmes méthodes de synthèse que j'ai appliquées aux dérivés de la benzine, et il indique les réactions propres à en constater la formation. Je soupçonnais depuis longtemps l'existence de ce carbure dans les réactions pyrogénées; mais je n'avais point réussi à trouver des caractères convenables pour l'isoler ou le mettre en évidence.

Grâce aux propriétés signalées par M. Glaser et aux produits que j'avais entre les mains, produits dont la prépara-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 906.

tion exigerait pour toute autre personne un temps considérable, j'ai pu vérifier immédiatement ces prévisions. J'avais, en effet, conservé les produits principaux de mes expériences antérieures, déjà séparés en vue de la recherche du styrolène par une suite de rectifications méthodiques, et parfaitement appropriés pour rechercher aussi le phénylacétylène sans coup férir.

Le phénylacétylène se rencontre en petite quantité dans tous les échantillons de styrolène qui ont été formés ou éprouvés par l'action de la température rouge. En effet, tous ces échantillons produisent, avec le chlorure cuivreux ammoniacal et avec le nitrate d'argent ammoniacal, les précipités jaune et blanc découverts par M. Glaser.

J'ai vérifié ce fait avec les corps suivants :

1° Styrolène qui a été chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène;

2° Styrolène formé par synthèse, au moyen de la benzine et de l'éthylène (sur trois préparations différentes);

3° Styrolène formé par la décomposition pyrogénée de l'éthylbenzine;

4° Styrolène formé de même au rouge par l'essence de cannelle.

Le styrolène chauffé au rouge avec l'hydrogène était celui qui contenait le plus de phénylacétylène, tandis que celui qui dérive de l'éthylbenzine en renfermait le moins; mais ces proportions doivent varier avec les conditions des expériences.

Au contraire, le styrolène naturel du styrax et le styrolène formé par simple distillation sèche, soit au moyen des cinnamates, soit au moyen du benjoin, ne contiennent pas la moindre trace de phénylacétylène.

La benzine pure, dirigée à travers un tube rouge, ne fournit point de phénylacétylène, pas plus qu'elle ne fournit de styrolène ou de naphtaline. C'est une nouvelle preuve des relations déterminées qui existent entre le sty-

rolène, la naphtaline et le phénylacétylène : aucun de ces carbures ne prend naissance sans le concours de l'éthylène ou de l'acétylène avec la benzine.

Je crois devoir rappeler encore que la benzine, après avoir subi l'action de la chaleur rouge et été rectifiée à trois reprises à point fixe, conserve une odeur pénétrante et aromatique, toute spéciale. Elle renferme des traces d'un corps altérable par l'acide sulfurique concentré, lequel n'existe pas dans la benzine récemment purifiée. Ce corps pourrait être le phénylène, $C^{12}H^4$; mais je n'ai point découvert jusqu'ici de procédé propre à concentrer et à isoler ce carbure.

Les produits fournis par le toluène chauffé au rouge ne renferment point, non plus que ceux de la benzine, de phénylacétylène en proportion appréciable.

Mais le xylène en développe quelques traces : ce qui n'est point surprenant, puisque le xylène donne aussi naissance à de petites quantités de styrolène.

Enfin, j'ai recherché le phénylacétylène dans les huiles du goudron de houille. J'ai opéré avec des échantillons qui avaient été extraits de grandes masses d'huiles légères, sans aucun traitement par l'acide sulfurique concentré, et qui passaient (après quatre séries de rectifications) entre 144 et 146 degrés. C'était une portion des produits que j'avais préparés, il y a trois ans, dans le but spécial de rechercher au sein du goudron de houille le styrolène, que j'y ai en effet découvert (¹). Mais, contre mon attente, je n'ai point trouvé de phénylacétylène dans ces échantillons. Cette circonstance, après tout, est facile à expliquer : car le phénylacétylène n'est contenu qu'en faible proportion dans le styrolène éprouvé par la température rouge, et le styrolène lui-même ne formait qu'une fraction minime dans la masse des échantillons sur lesquels j'opérais. Je pense qu'une

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 196.

nouvelle recherche, dirigée méthodiquement en vue du phénylacétylène, aurait plus de chances de succès.

D'après l'ensemble de ces observations, il n'est pas douteux que le phénylacétylène n'intervienne, au même titre que le styrolène, dans l'équilibre mobile des réactions pyrogénées. C'est ce que montrent les formules suivantes :

Hydrogène..	H^2...........	Hydrure de phénylène (benzine)........	$C^{12}H^4(H^2)$.
Acétylène...	C^4H^2.........	Phénylacétylène....	$C^{12}H^4(C^4H^2)$.
Éthylène....	$C^4H^2(H^2)$.....	Phényléthylène (styrolène)..........	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)]$.
Hydrure d'éthylène...	$C^4H^2(H^2)(H^2)$.	Hydrure de phényléthylène (éthylbenzine).........	$C^{12}H^4[C^4H^2(H^2)(H^2)]$.

Un mot encore en terminant. Les vérifications que je viens d'exposer confirment pleinement les prévisions de M. Glaser : elles augmentent l'intérêt qui s'attache à la découverte de ce savant chimiste.

CARBURES PYROGÉNÉS.

(6e Mémoire.)

FORMATION DES HOMOLOGUES DE LA BENZINE PAR L'ACTION RÉCIPROQUE DES CARBURES PLUS SIMPLES, PRIS A L'ÉTAT DE LIBERTÉ;

Par M. BERTHELOT.

J'ai établi la synthèse directe de l'acétylène par les éléments ([1]), et sa transformation également directe en carbures polymériques et condensés, tels que la benzine ([2]),

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 64.
([2]) Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 52.

le styrolène (¹), la naphtaline (²) et son hydrure (³), l'acénaphtène (⁴), l'anthracène (⁵), etc. J'ai aussi reconnu la réaction directe de l'hydrogène libre sur divers carbures (⁶), et spécialement sur l'acétylène, réaction qui engendre l'éthylène et l'hydrure d'éthylène, et qui est le type des relations réciproques existant entre les carbures $C^{2n}H^{2n+2}$, $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n-2}$. Cette même réaction est connexe avec la condensation pyrogénée du formène libre en acétylène, éthylène et hydrure d'éthylène et plus généralement en carbures homologues de ces trois premiers termes (⁷).

Par suite de ces observations, la synthèse totale et directe, à partir des éléments, des carbures forméniques, $C^{2n}H^{2n+2}$; éthyléniques, $C^{2n}H^{2n}$; acétyléniques, $C^{2n}H^{2n-2}$; et polyacétyléniques, $C^{4n}H^{2n}$ et $C^{4n}H^{2(n-\alpha)}$, se trouve démontrée. Pour embrasser l'ensemble des carbures fondamentaux, il reste encore à rechercher les conditions de la formation directe des homologues de la benzine, $C^{12+2n}H^{6+2n}$.

Précisons d'abord le problème qu'il s'agit de résoudre.

On sait que les homologues de la benzine résultent de l'association de la benzine avec une ou plusieurs molécules de formène :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^2H^4}_{\text{Formène.}} - H^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène ou méthylbenzine.}}$$

Cette association peut être réalisée, dans diverses circonstances, en faisant réagir l'un sur l'autre les carbures nais-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XII, p. 7 et 57.
(²) Même Recueil, t. XII, p. 20 et 59.
(³) Même Recueil, t. XII, p. 60 et 205.
(⁴) Même Recueil, t. XII, p. 226.
(⁵) Même Recueil, t. XII, p. 27, 62 et 216.
(⁶) Même Recueil, t. IX, p. 431 et 438.
(⁷) *Voir* le présent volume, p. 150.

sants. Par exemple, M. Fittig a exécuté le premier la synthèse du toluène au moyen du sodium, de la benzine bromée et de l'éther méthyliodhydrique. J'ai moi-même formé ledit carbure par la méthode pyrogénée, en distillant ensemble un mélange de benzoate, source de benzine naissante, et d'acétate, source de formène naissant [1].

Mais ces réactions sont toutes fondées sur les conditions de l'état naissant. Quel qu'en puisse être l'intérêt, elles n'expliquent pas comment le toluène et les homologues de la benzine peuvent être engendrés à la température rouge et par la seule réaction des carbures plus simples, pris à l'état de liberté, c'est-à-dire dans les conditions essentielles où j'ai reconnu précédemment la formation des carbures éthyléniques et acétyléniques.

Jusqu'à ces derniers temps, je n'avais réussi à découvrir aucune réaction directe des carbures plus simples, pris à l'état de liberté, qui fût capable d'engendrer le toluène et ses homologues. C'est en vain que j'avais essayé de faire agir l'un sur l'autre le formène et la benzine, c'est-à-dire les carbures dont la réunion devrait être susceptible de produire le toluène [2]. Cependant la formation du toluène s'est enfin présentée à moi, dans des circonstances assez curieuses, et capables de jeter un grand jour sur la formation pyrogénée des carbures homologues de la benzine, et plus généralement des carbures homologues de toutes les séries. Chaque série de carbures homologues, de même que la série benzénique, dérive, en effet, d'un certain carbure fondamental, associé avec un ou plusieurs résidus méthyliques, c'est-à-dire avec les résidus d'une ou plusieurs molécules de formène :

$$(C^2H^4 - H^2)^n.$$

Les conditions qui président à l'association de ces résidus

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 86.

[2] On trouvera le récit de ces essais, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 30 et 85.

forméniques avec la benzine doivent donc se retrouver dans l'association des mêmes résidus avec tout autre carbure fondamental.

Voici quelle a été la suite de mes recherches.

Dans des expériences récemment publiées ([1]), j'ai établi que l'éthylbenzine,

$$C^{12}H^4(C^4H^6),$$

représente l'hydrure du styrolène,

$$C^{12}H^4(C^4H^4).$$

Cette relation, reconnue par la synthèse, a été vérifiée par l'analyse pyrogénée; car l'éthylbenzine se change à la température rouge en styrolène et hydrogène. Mais la formation du styrolène, produit principal, est accompagnée par celle d'une certaine quantité de toluène ou méthylbenzine,

$$C^{12}H^4(C^2H^4),$$

engendré par une décomposition secondaire qui attaque le résidu éthylique :

$$\underbrace{2C^{12}H^4(C^4H^6)}_{\text{Éthylbenzine.}} = \underbrace{2C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Méthylbenzine.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}} + H^2.$$

Les relations de réciprocité qui président à la plupart des réactions pyrogénées m'ont fait penser que le styrolène et l'hydrogène, mis en contact à la température rouge, doivent fournir les mêmes produits que l'éthylbenzine.

A la vérité, j'avais déjà étudié, il y a deux ans ([2]), la réaction de l'hydrogène sur le styrolène, mais en opérant sur de petites quantités. J'avais obtenu, comme produits principaux et indépendamment du styrolène inaltéré, la benzine et l'éthylène, c'est-à-dire les générateurs prochains

([1]) *Voir* le présent volume, p. 155.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 464.

du styrolène : ces divers carbures, styrolène, benzine, éthylène, se retrouvent également dans la décomposition de l'éthylbenzine.

J'ai repris l'expérience, en opérant cette fois sur des quantités de styrolène beaucoup plus considérables, et j'ai réussi à isoler une certaine proportion de *toluène* ou *méthylbenzine*.

La formation de ce carbure répond à l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2 = \underbrace{2C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Méthylbenzine.}} + C^4H^2.$$

Elle est parallèle à la transformation de l'éthylène en formène par la chaleur, laquelle répond, d'après mes recherches [1], à l'équation suivante :

$$2C^4H^4 + H^2 = 2C^2H^4 + C^4H^2.$$

Voici comment on peut séparer le toluène formé dans cette réaction.

Après avoir fait passer lentement l'hydrogène et la vapeur de styrolène à travers un tube de porcelaine chauffé à une température rouge modérée, on soumet le liquide goudronneux qui s'est condensé dans les récipients à une suite de distillations systématiques.

Première série. — Dans une première distillation, on met à part :

1° Le liquide qui passe au-dessous de 120 degrés ;

2° Le liquide qui passe entre 120 et 150 degrés ;

3° Le liquide qui passe entre 150 et 200 degrés.

Ces divers liquides renferment tous une certaine quantité de toluène et de xylène [2], mélangés avec la benzine et le styrolène, mais en quantités inégales.

Deuxième série. — On redistille alors le premier liquide

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 148 et 150.

(2) Et probablement d'éthylbenzine.

de la première série, en rejetant tout ce qui passe avant 100 degrés, portion riche surtout en benzine, et on met à part le résidu de la cornue.

On redistille le deuxième liquide de la première série (120-150 degrés), lequel commence à bouillir cette fois dès 85 degrés; on rejette ce qui passe entre 85 et 100 degrés (benzine impure); puis on ajoute dans la cornue le résidu du premier liquide de la première série.

On distille le tout et on sépare :

1° Le liquide qni passe entre 100 et 120 degrés (toluène mêlé de benzine et de styrolène);

2° Le liquide qui passe entre 120 et 140 degrés (xylène et styrolène mêlés de toluène);

3° Le liquide qui passe entre 140 et 150 degrés (styrolène mêlé de xylène).

On rejette le résidu volatil au-dessus de 150 degrés.

On opère exactement de même sur le troisième liquide de la première série (150-200 degrés), et on obtient divers produits distillés. On met à part seulement ceux qui passent entre 120 et 140 degrés, et entre 140 et 150 degrés. On réunit chacun de ces deux produits au produit similaire extrait par la même méthode du deuxième liquide de la première série.

On obtient en définitive, par cette seconde série de distillations fractionnées, appliquées au deuxième et au troisième liqnides de la première série :

1° Du toluène prédominant, mais mêlé de benzine et de styrolène (100-120 degrés);

2° Du xylène et du styrolène prédominants, mais mêlés de toluène (120-140 degrés);

3° Du styrolène prédominant, mais mêlé de xylène (140-150 degrés).

Traitement sulfurique. — Pour aller plus loin, il faut d'abord se débarrasser du styrolène. A cette fin, on mêle

peu à peu chacun des liquides avec son volume d'acide sulfurique monohydraté, puis on agite vivement. Cette opération détruit le styrolène, ou, plus exactement, le transforme en polymères, dont le point d'ébullition surpasse 300 degrés. Au contraire, la benzine, le toluène, le xylène et l'éthylbenzine ne sont que faiblement attaqués.

On laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps à autre; puis on décante la couche hydrocarbonée qui surnage, et on la distille dans une cornue munie d'un thermomètre. Il faut encore deux séries de distillations fractionnées, pour chacun des trois liquides mis en traitement, si l'on veut obtenir le toluène et le xylène dans un état de pureté suffisante.

Troisième série. — A cet effet, le premier liquide de la deuxième série (100-120 degrés), après avoir été purifié par l'acide sulfurique, est redistillé et fractionné en quatre portions :

1° Produit volatil au-dessous de 100 degrés (benzine impure);

2° Produit volatil entre 100 et 120 degrés (toluène impur);

3° Produit volatil entre 120 et 150 degrés (xylène impur);

4° Résidu.

On fractionne de même le deuxième liquide de la deuxième série (120-140 degrés) et le troisième liquide de la deuxième série (140-150 degrés), après les avoir purifiés par l'acide sulfurique; on réunit entre eux les produits correspondants fournis par chacun de ces liquides. On obtient ainsi de la benzine impure, du toluène impur, et du xylène impur. On rejette la première pour s'attacher aux deux autres carbures.

Quatrième série. — Le toluène impur est rectifié de nouveau, de façon à isoler la partie qui bout au voisinage de 110 degrés.

Le xylène impur est rectifié de même, de façon à isoler la partie qui bout entre 130 et 140 degrés.

Toluène, $C^{14}H^8$.

La matière obtenue par les traitements ci-dessus ne constitue pas encore le toluène absolument pur; mais elle est assez voisine d'un tel état de pureté pour offrir la composition, ainsi que les propriétés physiques et chimiques les plus essentielles de ce carbure.

J'ai vérifié notamment les caractères suivants :

1° Point d'ébullition;

3° Composition;

3° Résistance à l'acide sulfurique monohydraté;

4° Solubilité dans l'acide sulfurique fumant et tiède, avec formation d'un acide conjugué, entièrement soluble dans l'eau;

5° Solubilité dans l'acide nitrique fumant, sans dégagement de vapeur nitreuse et avec production d'un composé nitré liquide; ce composé est précipitable par l'eau de sa solution nitrique et doué d'une odeur d'amandes amères;

6° Attaque immédiate par le brome, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un dérivé bromé liquide;

7° Inaltérabilité par les métaux alcalins;

8° Le caractère suivant est des plus décisifs : le toluène, $C^{14}H^8$, peut être oxydé et fournir de l'acide benzoïque. $C^{14}H^6O^4$, en grande quantité. Pour réaliser cette oxydation, j'ai pris une partie de carbure, 4 parties de bichromate de potasse, 5,5 parties d'acide sulfurique monohydraté et 6 parties d'eau; j'ai maintenu le tout en ébullition lente dans une petite cornue, en cohobant de temps en temps les produits distillés. Au bout de deux jours, le toluène a été changé presque entièrement en acide benzoïque, qui apparaissait sous forme cristalline à la surface de la liqueur. On ajoute alors à celle-ci de l'eau, et on agite le tout

avec de l'éther, pour s'emparer de l'acide benzoïque; l'éther, à son tour, est agité avec une solution de carbonate de soude, qui lui enlève l'acide benzoïque en le changeant en benzoate. On décante la solution alcaline et on précipite l'acide benzoïque à l'aide de l'acide chlorhydrique, puis on le fait recristalliser dans l'eau bouillante. J'en ai vérifié les caractères essentiels : cristallisation, point de fusion, solubilité, volatilité, solubilité de divers sels, valeur pondérale de l'équivalent, etc.

C'est ainsi que j'ai constaté la production du toluène dans la réaction de la chaleur sur un mélange de styrolène et d'hydrogène. Le toluène ne se manifeste d'ailleurs qu'en petite quantité; ce qui explique pourquoi je n'avais point réussi à l'isoler jusqu'à présent dans les diverses réactions pyrogénées où le styrolène prend naissance.

Xylène et éthylbenzine, $C^{16}H^{10}$.

En même temps que le toluène, j'ai observé un carbure analogue et qui bout au voisinage de 130 à 140 degrés.

Ce carbure offre les réactions générales des carbures benzéniques : résistance à l'action de l'acide sulfurique monohydraté; solubilité totale dans l'acide sulfurique fumant, avec production d'un acide conjugué soluble dans l'eau; solubilité totale, et sans dégagement de vapeur nitreuse, dans l'acide nitrique fumant et froid, avec production d'un liquide nitré précipitable par l'eau et doué d'une odeur d'amandes amères, etc., etc.

Il est probable que ce carbure renferme une certaine quantité d'éthylbenzine, formée par l'action directe de l'hydrogène sur le styrolène :

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^6)}_{\text{Éthylbenzine.}}$$

Mais je ne connais pas de caractère positif, propre à vérifier avec certitude l'existence de l'éthylbenzine.

Par contre, je me suis assuré que le liquide ci-dessus contient en outre, et sans conteste, du *xylène* ou diméthylbenzine,

$$C^{16}H^{10} \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})],$$

carbure isomère de l'éthylbenzine

$$C^{16}H^{10} \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}),$$

mais qui s'en distingue parce que son oxydation fournit de l'acide téréphtalique.

En effet, ledit carbure, mis en ébullition avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, a donné naissance, au bout de quelques heures, à l'acide téréphtalique, parfaitement caractérisé. J'ai constaté son insolubilité dans les dissolvants neutres (eau, alcool, éther); son état de poudre blanche, amorphe, non volatile, et sa solubilité dans les solutions alcalines, dont l'acide chlorhydrique le reprécipite. En agitant cette dernière liqueur avec de l'éther, l'acide téréphtalique vient se rassembler, sous forme de poudre amorphe, légère et insoluble, à la surface de séparation des deux liquides, etc.

Ainsi, le styrolène et l'hydrogène engendrent une certaine proportion de xylène ou diméthylbenzine. Le xylène, comme le toluène, me paraît dériver ici de l'éthylbenzine. En effet, j'ai constaté que le xylène se produit aussi dans la réaction de la chaleur sur l'éthylbenzine ([1]), par une sorte de transposition moléculaire qui change le résidu éthylique en résidus méthyliques :

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})}_{\text{Éthylbenzine.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]}_{\text{Diméthylbenzine.}}$$

On voit que la réaction de l'hydrogène sur le styrolène engendre précisément les mêmes carbures, sauf un certain changement dans les proportions, que la décomposition de

([1]) *Voir* le présent volume, p. 159.

l'éthylbenzine. Entre ces deux réactions, il existe la même réciprocité que j'ai déjà signalée à tant de reprises dans les actions directes des carbures d'hydrogène ([1]), réciprocité qui explique à la fois et leur formation successive et l'équilibre relatif qui permet et limite l'existence simultanée des réactions contraires.

Comment le toluène peut-il intervenir dans un tel équilibre? C'est ce qne je vais tâcher de faire comprendre. En effet, s'il est facile de concevoir comment le toluène prend naissance aux dépens du styrolène, on n'aperçoit pas tout d'abord comment la réaction inverse pourrait se produire. Cette réaction n'a pas lieu directement et par une simple réciprocité; cependant elle peut se produire et se produit même nécessairement sur une certaine proportion de matière, de la manière suivante. Le toluène éprouve une décomposition partielle, qui le résout en benzine et acétylène, corps dont la formation est facile à constater ([2]) :

$$2\,C^{12}H^{4}\,(C^{2}H^{4}) = 2\,C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} + H^{2}.$$

Or l'acétylène et la benzine réagissent à leur tour en sens inverse, pour reproduire une certaine quantité de styrolène :

$$C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{12}H^{4}\,(C^{4}H^{4}),$$

ainsi que je l'ai établi par des expériences directes ([3]).

Entre le toluène, la benzine, l'acétylène, l'hydrogène et le styrolène, il existe donc un cercle fermé de réactions nécessaires, capables de reproduire ces divers carbures au

---

([1]) *Théorie des corps pyrogénés* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 471). — *Statique des carbures pyrogénés* (Même Recueil, 4e série, t. XII, p. 39).

([2]) Je rappellerai que la majeure partie de cet acétylène s'unit avec une portion de la benzine pour former de la naphtaline, $C^{12}H^{4}(C^{4}H^{2}[C^{4}H^{2}])$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 133).

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 467, et t. XII, p. 14.

moyen de l'un quelconque d'entre eux. Mais la proportion relative des carbures varie suivant les circonstances. En général, la quantité de toluène qui tend à se former est beaucoup plus faible que celle des autres principes, et spécialement que celle de la benzine.

Les mêmes considérations s'appliquent à la formation du xylène; car ce carbure se produit dans la réaction de l'hydrogène sur le styrolène, comme on vient de le voir. D'autre part, il se décompose en fournissant de la benzine et de l'acétylène, capables de reproduire à leur tour un peu de styrolène : j'ai, en effet, observé la formation du styrolène dans la destruction pyrogénée du xylène [1].

Un tel mode de formation du toluène et du xylène donne lieu à une remarque essentielle et sur laquelle je dois insister, pour éviter toute méprise. Il s'agit de l'origine véritable de ces carbures dans le goudron de houille et dans les produits analogues.

Or les expériences et les explications que je viens de développer se rapportent uniquement aux réactions opérées entre les carbures les plus simples, maintenus en contact à la température rouge : une certaine portion du toluène et du xylène contenus dans le goudron de houille et dans les substances pyrogénées analogues doit en effet tirer son origine de telles réactions.

Mais il ne faudrait pas croire que ce fût là la source unique, ni même principale, du toluène et du xylène contenus dans le goudron de houille. En effet, le goudron de houille prend naissance dans des conditions plus compliquées que les précédentes, conditions que j'ai simplifiées à dessein en vue des démonstrations expérimentales. Or ce goudron résulte d'abord de la distillation de la houille, c'est-à-dire d'une matière organique renfermant des principes immédiats nombreux et mal connus. Sous l'influence

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 136.

de la chaleur, ces principes se détruisent et leur destruction engendre directement de nouveaux composés, lesquels éprouvent à leur tour l'influence prolongée de la température rouge, en se décomposant en partie et en réagissant les uns sur les autres. Les divers principes contenus dans le goudron de houille peuvent donc résulter de quatre réactions distinctes et qu'il importe de spécifier, savoir :

1° La *distillation sèche*, c'est-à-dire la décomposition des matières préexistant dans le goudron de houille. C'est en vertu d'une réaction de ce genre que le toluène se forme, par exemple, dans l'action de la chaleur sur l'acide toluique, $C^{16}H^8O^4$, ou bien encore sur le baume de Tolu; de même, le styrolène dérive de l'acide cinnamique, $C^{18}H^8O^4$, ou bien encore du benjoin.

2° Les *actions réciproques entre les carbures naissants*. Telle est la formation du toluène dans la distillation sèche d'un mélange de benzoate et d'acétate ([1]).

3° La *décomposition par la chaleur rouge* des carbures ou autres substances formées d'abord par la distillation sèche. C'est ainsi que le toluène prend naissance dans la décomposition du xylène et du cumolène ([2]). De même, le styrolène peut dériver de l'éthylbenzine.

4° Les *actions réciproques entre les carbures libres et déjà formés*. Telle est la formation du styrolène par la réaction directe de la benzine sur l'éthylène ou sur l'acétylène ([3]); celle de la naphtaline, par la réaction des mêmes gaz sur le styrolène ou sur la benzine : telle est encore la formation du toluène, par la réaction de l'hydrogène sur le styrolène, dérivé lui-même de la benzine et de l'acétylène.

Entre ces quatre groupes de réactions, le plus simple et

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 81 et 86.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 137 et 139.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 5 et suivantes.

le plus important, au point de vue de la synthèse chimique, est évidemment le quatrième : c'est le seul que j'aie voulu envisager dans le présent Mémoire.

J'attache d'autant plus d'intérêt à la formation du toluène et du xylène aux dépens du styrolène et de l'éthylbenzine, que les relations signalées plus haut entre ces divers carbures ne me paraissent pas être des relations accidentelles. Elles sont, au contraire, les types généraux des réactions qui président à la synthèse pyrogénée des dérivés méthyliques. Ceci mérite quelque attention.

En général, l'acétylène l'éthylène et les carbures qui en dérivent sont seuls susceptibles d'exercer des réactions simples et directes, à la température rouge, comme le prouvent la synthèse de la benzine, celle du styrolène, de la naphtaline, de l'acénaphtène, etc. Chacun des carbures ainsi formés réagit à son tour sur l'éthylène ou sur l'acétylène, pour engendrer un nouveau carbure plus complexe, lequel devient à son tour le générateur d'un troisième carbure, plus complexe encore ([1]); et ainsi de suite indéfiniment. Tel est le système progressif des actions qui donnent naissance à toute la série des carbures polyacétyléniques, $C^{4n}H^{2n}$, et à celle de leurs dérivés.

Au contraire, le formène libre n'exerce point de réaction simple sur les autres carbures; et il en est, en général, de même des carbures méthyliques qui dérivent du formène, tels que les homologues dudit formène, $C^{2n}H^{2n+2}$, et ceux de la benzine, $C^{2n}H^{2n-6}$. J'ai déjà insisté sur cette opposition entre les réactions du formène et celles de l'éthylène, et j'ai montré comment elle pouvait être expliquée, en considérant les conditions thermochimiques qui président à la formation de ces carbures ([2]). Sans revenir sur ces considérations, je répète que les carbures

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 17 et 19.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 94.

méthyliques ne prennent point naissance à la température rouge, par des réactions immédiates.

Ils se forment cependant, et ils se forment sans qu'il soit besoin de faire intervenir autre chose que des carbures plus simples; mais c'est aux dépens des carbures qui dérivent directement de l'éthylène ou de l'acétylène. Deux procédés fondamentaux concourent à ces formations.

Premier procédé. — Tantôt le carbure méthylique est engendré par la destruction partielle d'un carbure éthylique, c'est-à-dire d'un carbure complexe, formé par l'association d'un certain carbure fondamental avec un résidu éthylique. Le résidu éthylique, inclus dans le carbure primitif, perd la moitié de son carbone; il la perd, en général, sous forme d'acétylène ou d'un dérivé acétylénique; tandis que l'autre moitié demeure réunie au générateur fondamental du carbure primitif. Ainsi, par exemple, la benzine, associée par une réaction directe avec l'éthylène, constitue le styrolène :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Éthylène.}} - H^2 = \underbrace{C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}};$$

le styrolène, à son tour, décomposé par la chaleur en présence de l'hydrogène, engendre le toluène ou méthylbenzine :

$$\underbrace{2C^{12}H^4(C^4H^4)}_{\text{Styrolène.}} + H^2 = \underbrace{2C^{12}H^4(C^2H^4)}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène.}}$$

C'est en vertu du même mécanisme que le formène apparaît dans les réactions pyrogénées entre carbures d'hydrogène. Le formène n'est point engendré par une synthèse immédiate; mais il résulte de la décomposition de l'hydrure d'éthylène, dérivé lui-même de l'éthylène ou de l'acétylène :

$$2\,C^4H^6 = 2C^2H^4 + C^4H^2 + H^2.$$

Tels sont les types du premier procédé générateur des

carbures méthyliques. Comme la série des carbures éthyliques se développe indéfiniment, d'après une même loi génératrice fondée sur des synthèses directes, on conçoit, sans qu'il soit besoin d'insister, que toute la série des carbures méthyliques homologues puisse aussi prendre naissance, par la transformation immédiate de la série éthylique correspondante.

Second procédé. — Mais la moitié des termes de la série méthylique peuvent aussi se produire d'une autre manière. En effet, la formation du xylène aux dépens du styrolène et de l'hydrogène est le type d'une seconde réaction générale. Dans l'acte de cette formation, un résidu éthylique simple se trouve changé, par transposition moléculaire, en un double résidu méthylique équivalent; c'est ce que montre l'équation suivante :

$$\left\{\begin{array}{l} \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{4})}_{\text{Styrolène.}} + H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})}_{\text{Éthylbenzine.}}. \\ \underbrace{C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6})}_{\text{Éthylbenzine.}} = \underbrace{C^{12}H^{4}[C^{2}H^{2}(C^{2}H^{4})]}_{\text{Diméthylbenzine.}}. \end{array}\right.$$

Tels sont les deux types qui président à la formation pyrogénée des séries homologues au moyen des carbures plus simples, c'est-à-dire par voie de synthèse directe. Ce n'est pas d'ailleurs leur seule origine : en effet j'ai développé précédemment la formation pyrogénée de ces mêmes séries, soit au moyen des carbures plus compliqués, libres ou naissants, c'est-à-dire par voie d'analyse [1]; soit au moyen des carbures plus simples, pris à l'état naissant, c'est-à-dire par voie de synthèse indirecte [2]. L'ensemble de ces expériences embrasse la théorie générale des réactions pyrogénées.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 122 et 145.

(2) Même Recueil, p. 81.

SUR L'HYDROGÈNE DANS SES RAPPORTS AVEC LE PALLADIUM;

PAR M. THOMAS GRAHAM.

On a souvent affirmé, en se fondant sur des considérations chimiques, que le gaz hydrogène est la vapeur d'un métal extrêmement volatil. On est de même porté à croire que le palladium avec son hydrogène occlus, n'est autre chose qu'un alliage, dans lequel la volatilité de l'un des éléments est détruite par son union avec l'autre, et qui doit son aspect métallique également aux deux corps qui le composent. On jugera jusqu'à quel point cette théorie est vérifiée par les faits, en lisant l'examen suivant des propriétés du corps que je proposerais, en admettant son caractère métallique, d'appeler *hydrogénium*.

1. *Densité.*

La densité du palladium après qu'il a été chargé de 800 ou 900 fois son volume de gaz hydrogène s'abaisse sensiblement, mais le changement qui s'opère ne peut se mesurer avec précision par la méthode ordinaire de l'immersion dans l'eau, à cause du dégagement continu de petites bulles d'hydrogène, qui paraît être causé par le contact avec le liquide. Toutefois, les dimensions linéaires du palladium sont modifiées à tel point, qu'on peut facilement mesurer la différence, et l'on arrive ainsi par le calcul à la densité cherchée. Le palladium sous forme de fil, se charge facilement d'hydrogène, lorsqu'on fait dégager ce gaz à la surface du métal dans un galvanomètre contenant de l'acide sulfurique étendu comme à l'ordinaire [1].

---

(1) *Sur l'occlusion du gaz hydrogène par les métaux* : par M. TH. GRAHAM (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 315). — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1014 (séance du 25 mai 1868).

On détermine la longueur du fil avant et après la charge, en le tendant au moyen d'un poids assez faible pour ne pas produire une tension permanente au-dessus de la surface d'une règle graduée. La règle était graduée au centième de pouce, et l'on pouvait lire jusqu'aux millièmes, au moyen d'un vernier. On notait la distance entre le point de rencontre de deux lignes fixes croisées, marquées sur le fil près de chaque extrémité.

Première expérience. — Le fil provenait de palladium forgé ; il était dur et élastique. Son diamètre était de $0^{mm},460$ sa densité déterminée avec soin de 12,38. On tordit le fil à chaque extrémité de manière à y faire un anneau, et on fit une marque aussi près que possible de chaque anneau. On vernit les anneaux de manière à limiter l'absorption du gaz à la partie contenue entre les deux marques. Pour tendre le fil, on fixa l'un des anueaux, et l'on fit passer dans l'autre une corde engagée dans une poulie et chargée de $1^{kil},5$, poids suffisant pour tendre le fil, sans pourtant l'exposer à une tension excessive. On chargea le fil d'hydrogène, en en faisant le pôle négatif d'une petite pile de Bunsen, composée de deux cellules, chacune de $\frac{1}{2}$ litre de capacité. Comme pôle positif, on se servit d'un fil épais de platine placé à côté du fil de palladium, et suivant ce dernier dans toute sa longueur dans l'intérieur d'un long bocal rempli d'acide sulfurique étendu. On exposa ainsi la surface du fil de palladium à l'hydrogène pendant une demi-heure. On s'assura qu'une exposition plus longue n'ajoutait pas sensiblement à la charge d'hydrogène acquise par le fil de palladium. On mesura le fil de nouveau, et on nota l'augmentation en longueur. Enfin on l'essuya dans un linge, on le coupa à l'endroit des marques et on chauffa la portion chargée dans un tube de verre étroit dans lequel le vide était maintenu au moyen d'un aspiratenr Sprengel. La totalité de l'hydrogène occlus fut ainsi recueillie et mesurée, et le volume réduit par le

calcul à la pression barométrique de $0^{m},760$, et à la température de 0 degré centigrade.

La longueur du fil de palladium avant l'exposition était de $609^{mm},144$, et son poids de $1^{gr},6832$. La charge d'hydrogène qu'il reçut s'éleva à 936 fois son volume, mesurant 128 centimètres cubes, et pesant par conséquent $0^{gr},01147$.

Après que le gaz eut été complétement chassé, on s'assura par une pesée directe que la perte avait été de $0^{gr},01164$.

Le fil chargé était long de $618^{mm},923$, ce qui répondait à une augmentation en longueur de $9^{mm},779$. L'augmentation de la dimension linéaire est de 100 à 101,605, et celle de la capacité cubique, en supposant que l'expansion soit égale dans tous les sens, de 100 à 104,908. Admettant que les deux métaux soient unis sans aucun changement de volume, on peut donc dire que l'alliage se compose de :

Palladium..........	100	ou	95,32
Hydrogénium	4,908		4,68
	104,908		100

La dilatation éprouvée par le palladium, si on l'envisageait comme un changement de volume opéré dans le métal lui-même par une force physique quelconque, serait énorme, car elle se monte à 16 fois la dilatation du palladium chauffé de 0 à 100 degrés centigrades. La densité du fil chargé est réduite par le calcul de 12,3 à 11,79. De plus le volume du palladium $0^{cc},1355$ est au volume de l'hydrogénium $0^{cc},006714$, comme 100 est à 4,91. Enfin en divisant le poids de l'hydrogénium $0^{gr},01147$ par son volume dans l'alliage, $0^{cc},006714$, on trouve la densité de l'hydrogénium = 1,708.

La densité de l'hydrogénium serait donc très-voisine de celle du magnésium, 1,745, selon cette première expérience. Un fil de palladium pleinement chargé d'hydrogène

et frotté de magnésie (afin de rendre la flamme lumineuse) brûle comme un fil de lin imprégné de cire, quand on l'allume à la flamme d'une lampe.

On remarquera en outre que l'expulsion de l'hydrogène, quel que soit le moyen employé, est accompagnée d'une contraction extraordinaire du fil. Lorsqu'on chassa l'hydrogène par une douce chaleur, non-seulement le fil revint à sa longueur primitive, mais il tomba autant au-dessous qu'il s'était auparavant élevé au-dessus de ce zéro. Le fil de palladium, qui mesurait d'abord $609^{mm},144$, et qui augmenta de $9^{mm},77$, se réduisit à $599^{mm},444$, et se contracta donc de $9^{mm},7$. La contraction est permanente. En même temps, le palladium, loin d'augmenter, diminua de densité, c'est-à-dire qu'il tomba de 12,38 à 12,12, ce qui prouve que la contraction du fil avait lieu en longueur seulement. C'est l'inverse de l'extension du fil par le procédé du tréfilage. On pourrait peut-être expliquer le retrait du fil, en supposant que le tréfilage a pour effet de laisser les molécules du métal dans un état de tension inégale, tension excessive dans le sens de la longueur du fil. Les particules sembleraient devenir mobiles et reprendre leur équilibre à mesure que l'hydrogène se dégage, le fil se contractant en longueur en même temps qu'il se dilate en sens contraire, ainsi que le démontre sa densité finale.

Deuxième expérience. — Une autre portion du même fil de palladium fut chargée d'hydrogène par le même procédé. On trouva les résultats suivants :

Longueur du fil de palladium........	$488^{mm},976$
Le même avec 867,15 volumes de gaz occlus.........................	495,656
Allongement linéaire...............	6,68
Allongement linéaire sur 100........	1,3663
Dilatation cubique sur 100..........	4,154
Poids du fil de palladium............	$1^{gr},0667$
Volume du fil de palladium..........	$0^{cc},08672$

Volume de gaz hydrogène occlus......	$75^{cc},2$
Poids du même....................	$0^{gr},00684$
Volume de l'hydrogénium...........	$0^{cc},003601$

Calculée d'après ces résultats, la densité de l'hydrogénium = 1,898.

Troisième expérience. — Le fil de palladium était neuf; on eut soin de le bien recuire avant de le charger d'hydrogène; il fut exposé au pôle négatif pendant deux heures, après quoi il cessa de s'allonger :

Longueur du fil de palladium........	556,185 mm
Le même avec 888,303, volume d'hydrogène........................	563,632
Allongement linéaire...............	7,467
Allongement linéaire sur 100.........	1,324
Expansion cubique sur 100.........	4,025
Poids du fil de palladium...........	$1^{gr},1675$
Volume du fil de palladium..........	$0^{cc},0949$
Volume du gaz hydrogène occlus......	$84^{cc},3$
Poids du même....	$0^{gr},007553$
Volume de l'hydrogénium...........	$0^{cc},003820$

D'après ces résultats, le calcul donne la densité de l'hydrogénium = 1,977.

Il était indispensable d'admettre dans cette discussion que les deux métaux ne se contractent ni ne se dilatent, mais qu'ils gardent leur volume propre en s'unissant. M. Matthiessen a démontré que généralement, dans la formation des alliages, les métaux conservent à peu près leurs densités primitives ([1]).

Il est probable que le maximum d'absorption du gaz par le fil, se montant à $935^{vol},67$, fut atteint dans la première expérience déjà décrite. On peut charger le palladium d'une proportion quelconque d'hydrogène plus

([1]) *Philosophical Transactions*, 1860, p. 177.

ible, en diminuant la durée de l'exposition au gaz (329 volumes d'hydrogène furent absorbés en vingt minutes), l'on a ainsi un moyen d'observer si la densité de l'hydrogénium reste constante, ou si elle varie avec la proportion d'hydrogène contenu dans l'alliage. Dans la Table suivante, qui comprend les trois expériences déjà décrites, on n'a indiqué que les points essentiels :

Volumes d'hydrogène occlus.	Dilatation linéaire en millimètres de	à	Densité de l'hydrogénium.
329	496,189	498,552	2,055
462	493,040	496,520	1,930
487	370,358	373,126	1,927
745	505,538	511,303	1,917
867	488,976	495,656	1,898
888	556,185	563,652	1,977
936	609,144	618,923	1,708

A ne comparer que la première et la dernière expérience, il semblerait que l'hydrogénium devient sensiblement plus dense, quand la proportion en est faible, ainsi que le montrent les chiffres 1,708 et 2,055. Mais la dernière expérience est peut-être exceptionnelle et toutes les autres indiquent une grande uniformité de densité. La densité moyenne de l'hydrogénium, d'après l'ensemble des expériences, mais en laissant de côté la dernière, est de 1,951 ou près de 2. Cette uniformité témoigne en faveur de la méthode suivie dans la détermination de la densité de l'hydrogénium.

Quand on charge d'hydrogène et qu'on décharge à plusieurs reprises le même fil de palladium, on observe toujours le singulier *retrait* déjà décrit, qui paraît se reproduire indéfiniment.

Les dilatations ci-dessous, causées par une charge variable d'hydrogène, furent suivies, après l'expulsion du gaz, des retraits mentionnés en regard :

	Allongement.	Retrait.
	mm	mm
1re Expérience....	9,77	9,70
2e »	5,765	6,20
3e »	2,36	3,14
4e »	3,482	4,95
		23,99

Le fil de palladium, qui dans l'origine mesurait 609mm,144, a subi, après quatre décharges successives d'hydrogène, une contraction par minute de 23mm,99, c'est-à-dire une diminution de 5,9 pour 100 sur sa longueur primitive. Avec une autre portion de fil, après plusieurs décharges, la contraction s'éleva jusqu'à 15 pour 100 de la longueur primitive. On remarquera que les contractions sont plus considérables que les allongements correspondants, surtout dans le cas d'une faible charge d'hydrogène. La densité du fil contracté était de 12,12 ; il ne s'était donc produit aucune condensation générale des molécules du métal. Le fil se rétrécit en longueur seulement.

Dans les expériences précédentes, on chassait l'hydrogène en exposant le palladium, placé dans un tube de verre, à une chaleur modérée inférieure au rouge, et en faisant le vide au moyen d'un aspirateur Sprengel ; mais on suivit aussi une autre méthode pour retirer le gaz, c'est-à-dire en faisant du fil un électrode positif et en dégageant ainsi l'oxygène à sa surface. Il se forme dans ces conditions une légère couche d'oxyde de palladium, mais elle ne paraît nullement s'opposer à l'extraction et à l'oxydation de l'hydrogène.

Le fil mesurait :

		Différence.
	mm	mm
Avant la charge	443,25	
Avec l'hydrogène... .	449,90	+ 6,68
Après décharge........	437,31	— 5,94

Le retrait du fil n'exige donc pas l'emploi d'une haute

température. Cette expérience démontra en outre qu'on peut enlever d'une manière complète une forte charge d'hydrogène en l'exposant au pôle positif, pendant quatre heures. Car dans le cas actuel le fil, après ce traitement, ne donna point d'hydrogène lorsqu'on le chauffa dans le vide.

Le même fil, qui avait déjà reçu plusieurs charges d'hydrogène, fut encore une fois exposé à une charge maxima, afin de savoir si son allongement sous l'influence de l'hydrogène pouvait ou non être facilité et devenir plus grand, à cause du retrait considérable qui l'avait précédé. Mais on ne constata rien de pareil, même après avoir chargé à plusieurs reprises le fil *rétracté*, et la dilatation conserva son rapport normal avec l'hydrogène absorbé. La densité finale du fil était de 12,18.

Le fil rétracté a subi toutefois une modification d'un autre ordre qui paraît indiquer un profond changement moléculaire. Le métal perd, peu à peu, une grande partie de sa puissance d'absorption. Le dernier fil, qui avait déjà reçu six charges d'hydrogène, fut de nouveau soumis pendant deux heures à l'action du gaz, et n'absorba que 320 volumes; une nouvelle expérience donna $330^{vol},5$. Le pouvoir absorbant du palladium avait donc été réduit au tiers de son maximum. Toutefois, ce pouvoir parut s'augmenter sous l'influence d'une forte chaleur rouge, qu'on obtint en faisant passer à travers le fil le courant électrique d'une pile. L'absorption s'éleva alors à 425 volumes d'hydrogène. Une seconde expérience fournit $422^{vol},5$.

On s'assura de l'effet d'un simple recuit sur la longueur du fil de palladium en l'exposant dans un tube de porcelaine à une forte chaleur rouge. Le fil mesurait $556^{mm},075$ avant et $555^{mm},875$ après le recuit; ce qui équivaut à un faible retrait de $0^{mm},2$. Dans une seconde expérience avec une même longueur d'un fil neuf, il ne

se produisit dans la longueur du fil aucun changement appréciable. On ne serait donc nullement fondé à attribuer, en quoi que ce soit, le retrait du fil après l'expulsion de l'hydrogène, à la chaleur employée pour chasser le gaz. Le fil de palladium n'est que très-légèrement modifié dans ses propriétés physiques par le recuit, et conserve en grande partie sa dureté et son élasticité primitives.

Le fil, après plusieurs décharges, se fendille longitudinalement, acquiert une structure semblable à celle du fil à coudre, et se désagrége profondément, surtout lorsque l'hydrogène a été chassé au moyen de l'électrolyse dans une liqueur acide. Dans ce dernier cas, l'acide dissout une petite quantité de palladium. Le métal semble en même temps recouvrer tout son pouvoir absorbant, car il est alors susceptible de condenser plus de 900 volumes d'hydrogène.

2. *Ténacité.*

Un fil de palladium neuf, semblable au dernier, et dont 100^{mm} pesaient $0^{gr},1987$, rompit dans des expériences faites sur deux portions différentes, sous un poids de 10 et de $10^{kil},17$. Deux autres portions du même fil, complétement chargées d'hydrogène, cédèrent à un poids de $8^{kil},18$ et de $8^{kil},27$. On a donc :

Ténacité du fil de palladium.............	100
» » » chargé d'hydrogène..	81,29

La ténacité du palladium est donc amoindrie par l'addition de l'hydrogène, mais d'une manière peu considérable, et l'on se demande si le degré de ténacité qui subsiste est compatible avec aucune autre théorie que celle qui envisage le second élément en présence, comme doué lui-même de la ténacité qu'on observe seulement dans les métaux.

3. *Conductibilité électrique.*

M. Becker, qui est très au courant de la pratique des épreuves pour la détermination du degré de conductibilité électrique des fils métalliques, a essayé un fil de palladium, avant et après la charge d'hydrogène, comparativement avec un fil de maillechort de diamètre égal et de même longueur à 10°,5. On trouve pour les différents fils les degrés de conductibilité suivants, le cuivre pur étant égal à 100 :

Cuivre pur..	100
Palladium........................	8,10
Alliage de 80 pour 100 de cuivre et 20 pour 100 de nickel...........	6,63
Palladium et hydrogène............	5,9

On observe généralement une diminution dans le pouvoir conducteur des alliages ; le palladium chargé tombe aussi de 25 pour 100. Mais la conductibilité reste néanmoins considérable, et le résultat peut être regardé comme favorable au caractère métallique du second élément du fil.

4. *Magnétisme.*

Il a été constaté par Faraday, comme résultat de toutes ses expériences, que le palladium était *réellement, quoique faiblement, magnétique*, et ce corps a été classé par lui au nombre de ce qu'on appelle maintenant les *métaux paramagnétiques*. Mais, le faible magnétisme du palladium ne s'étendait pas à ses combinaisons salines.

En répétant ces expériences, on se servit d'un électro-aimant de fer doux, en fer à cheval, d'environ 15 centimètres de hauteur. Il pouvait supporter un poids de 60 kilogrammes sous l'excitation de quatre grands éléments de Bunsen. On a ainsi un aimant d'induction d'une force ordinaire. L'instrument fut placé avec ses pôles dirigés en haut, chaque pôle étant pourvu d'un petit cube de fer doux se terminant latéralement par une pointe, comme une

petite enclume. Le palladium soumis à l'expérience fut suspendu entre ces deux pointes au moyen d'un étrier en papier attaché à trois fibres de soie de cocon, d'une longueur de 3 décimètres, et le tout fut recouvert d'une cloche de verre. Un filament de verre fut attaché au papier et se mouvait en guise d'indicateur autour d'un cercle de papier collé sur la cloche et divisé en degrés. Le métal, qui était un fragment oblong de palladium déposé par l'électricité, d'environ 8 millimètres de long et de 3 millimètres de large, fut amené au repos dans une position équatoriale, c'est-à-dire avec ses extrémités également éloignées des pôles de l'aimant, lequel fut alors chargé par le contact avec la pile. On observa une légère déviation du palladium de 10 degrés seulement, le magnétisme agissant contre la torsion du fil suspenseur. Le même palladium, chargé de $604^{vol},6$ d'hydrogène, éprouva une déflexion de 48 degrés, et se mit alors au repos. Le gaz ayant été ensuite chassé, et le palladium de nouveau placé dans le sens de l'équateur par rapport aux pôles de l'aimant, il ne se produisit pas la plus faible déviation. Il est donc évident que l'hydrogène accroît le faible magnétisme du palladium. Afin d'établir quelques termes de comparaison, on plongea la même petite masse de palladium déposé par l'électricité dans une solution de sulfate de nickel, ayant une densité de 1,082, qu'on sait être magnétique. La déviation s'éleva dans un cas à 35 degrés, c'est-à-dire qu'elle était moindre que dans le cas de l'hydrogène. Lavé ensuite, et imprégné d'une solution de protosulfate de fer d'une densité de 1,048 (2,3 pour 100 du poids du palladium était absorbé), le palladium indiqua une déviation de 50 degrés ou environ, la même qu'avec l'hydrogène. Avec une solution plus forte du même sel, d'une densité de 1,17, la déflexion était de 90 degrés, et le palladium s'orienta dans la direction de l'axe.

Le palladium, sous forme de fil ou de feuille, n'éprouva aucune déviation, lorsqu'on le plaça dans le même appa-

reil, dont la sensibilité médiocre était dans ces circonstances un véritable avantage. Mais après avoir été chargé d'hydrogène, le palladium sous cette forme subit régulièrement une déviation de 20 degrés. Un lavage du fil ou de la feuille à l'acide chlorique, dans le but d'enlever toutes traces possibles de fer, ne modifia pas ce résultat. Le palladium déposé d'une solution de cyanure, ou bien précipité au moyen de l'acide hypophosphoreux, et placé dans un tube de verre, ne montra pas dans notre appareil de propriétés magnétiques, mais il devint sensiblement magnétique après avoir été chargé d'hydrogène.

Il paraît donc que l'hydrogéninm est magnétique, propriété qui n'appartient qu'aux métaux et à leurs combinaisons. Ce magnétisme n'est pas appréciable dans le gaz hydrogène qui a été classé par Faraday et par M. E. Becquerel, au bas de la liste des corps diamagnétiques. On admet que ce gaz est sur la limite des classes paramagnétique et diamagnétique. Mais le magnétisme est si susceptible d'extinction sous l'influence de la chaleur, que cette propriété dans un métal peut très-bien disparaître entièrement lorsqu'il se trouve à l'état de fusion ou sous forme de vapeur, ce qui paraît avoir lieu pour l'hydrogène gazeux. De même que le palladium occupe un haut rang dans la série des métaux paramagnétiques, de même, il faut admettre que l'hydrogénium s'élève au-dessus de cette classe et se range parmi les corps vraiment magnétiques, tels que le fer, le nickel, le cobalt, le chrome et le manganèse.

Le palladium et l'hydrogène à une haute température.

La facile perméabilité du palladium par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur implique la rétention de ce dernier élément par le métal même à la température du rouge vif. L'hydrogénium doit se mouvoir, en effet, à travers le palladium par cémentation, procédé moléculaire

qui exige du temps. Dans les premières tentatives qu'on entreprit pour arrêter l'hydrogène dans son passage à travers dû métal rouge, on fit passer le gaz dans un tube de palladium chauffé, en dehors duquel on maintenait le vide, et immédiatement après un courant d'acide carbonique dans lequel on laissa refroidir le métal. En soumettant ensuite le palladium aux épreuves ordinaires, on n'y trouva aucune trace d'hydrogène. La courte exposition du métal à l'influence du gaz acide carbonique paraît avoir été suffisante pour dissiper l'hydrogène. Mais lorsqu'on chauffa au rouge la feuille de palladium dans la flamme d'hydrogène et qu'on la refroidit subitement en la plongeant dans l'eau, on trouva une faible proportion d'hydrogène renfermée dans le métal. Un volume de métal égal à $0^{cc},062$ abandonna $0^{cc},080$ d'hydrogène, c'est-à-dire que le volume du gaz mesuré à froid était égal à 1,306 fois celui du métal. Cette quantité de gaz équivaudrait à 3 ou 4 fois le volume du métal à la température du rouge. Le platine traité de la même manière parut aussi fournir de l'hydrogène, mais la quantité était trop petite pour qu'on y pût compter, et ne mesurant que les 0,06 du volume du métal. La perméabilité de ces métaux par l'hydrogène est donc attribuable à leur pouvoir d'absorption, et paraît indépendante de toute hypothèse relative à leur porosité.

La plus grande vitesse de perméabilité qu'on observa fut à raison de 4 litres d'hydrogène (3992 centimètres cubes) par minute au travers d'une plaque de palladium de 1 millimètre d'épaisseur et correspondant à 1 mètre carré de surface, à une vive chaleur rouge, très-peu inférieure au point de fusion de l'or. Il y a donc un mouvement de l'hydrogène au travers de la substance du métal avec une vitesse de 4 millimètres par minute.

Les conclusions générales qui résultent de ce travail sont les suivantes : que dans le palladium complétement chargé d'hydrogène, par exemple dans le fil de palladium soumis

à l'Académie, il existe un composé de palladium et d'hydrogène dans des proportions qui peuvent se rapprocher d'équivalent à équivalent ([1]); que les deux substances sont solides, métalliques et blanches; que l'alliage contient environ 20 volumes de palladium pour 1 volume d'hydrogénium, et que la densité de ce dernier est égale à 2, un peu plus élevée que celle du magnésium, avec lequel on peut supposer que l'hydrogénium possède quelque analogie. Cet hydrogénium a un certain degré de ténacité, et il est doué de la conductibilité électrique d'un métal. Enfin l'hydrogénium prend place parmi les métaux magnétiques. Ce fait se relie peut-être à la présence de l'hydrogénium dans le fer météorique, où il est associé à certains autres éléments magnétiques.

P.-Sc. — Les propriétés chimiques de l'hydrogénium le distinguent de l'hydrogène ordinaire. L'alliage de palladium précipite le mercure et son protochlorure d'une dissolution de bichlorure de mercure, sans aucun dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire que l'hydrogénium décompose le bichlorure de mercure, ce qui n'a pas lieu avec l'hydrogène. Ce fait explique ponrquoi M. Stanislas Meunier ne réussit pas à trouver l'hydrogène occlus par le fer météorique, en dissolvant celui-ci dans une solution de bichlorure de mercure, l'hydrogène étant employé comme le fer lui-même à la précipitation du mercure. L'hydrogénium (associé au palladium) s'unit avec le chlore et l'iode dans l'obscurité, réduit les sels de peroxyde de fer à l'état de protoxyde, transforme le prussiate rouge de potasse en prussiate jaune, et possède enfin une puissance désoxydante considérable. Il paraît constituer la forme active de l'hydrogène, comme l'ozone est celle de l'oxygène.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 321. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 1018 (séance du 25 mai 1868).

RECHERCHES SUR L'ÉTAT DU SOUFRE DANS LES EAUX MINÉRALES SULFURÉES. ESSAI SUR L'UNE DES CAUSES PROBABLES DE LA FORMATION DE CES EAUX;

PAR M. A. BÉCHAMP.

INTRODUCTION.

Le soufre peut exister sous trois formes de combinaisons dans les eaux minérales sulfurées, savoir : à l'état d'acide sulfurique, d'acide hyposulfureux et d'acide sulfhydrique. Les deux premiers acides ne paraissent y exister que sous la forme de sels neutres, jamais à l'état de liberté; mais il en peut être autrement de l'hydrogène sulfuré. En effet, ce composé agit sur la plupart des oxydes métalliques : de là résultent un sulfure et de l'eau, conformément à l'équation

$$MO + HS = MS + HO.$$

Les sulfures des métaux alcalins et alcalinoterreux, depuis le sulfure de potassium jusqu'à celui de magnésium, peuvent en outre se combiner avec l'acide sulfhydrique, et de là résultent des sulfhydrates de sulfures

$$MS, HS,$$

combinaisons dans lesquelles le sulfure est uni de toute pièce avec l'hydrogène sulfuré.

Une dissolution aqueuse sulfurée peut donc contenir un sulfure; mais si une telle dissolution contient en outre de l'acide sulfhydrique évidemment libre, il s'y formera inévitablement un sulfhydrate de sulfure. En théorie, une eau minérale sulfurée peut donc contenir

un sulfure alcalin ou alcalinoterreux;

ou bien

un sulfhydrate de sulfure;
un sulfhydrate de sulfure et de l'hydrogène sulfuré;

ou enfin

de l'acide sulfhydrique libre.

Cependant plusieurs auteurs n'inscrivent dans leurs analyses que du sulfure, alors même que l'eau minérale contient en même temps de l'hydrogène sulfuré incontestablement libre.

Je ne m'occuperai point ici de la question de savoir si le sulfure, dont on admet l'existence dans une eau sulfurée, y est arrivé tout formé du sein de la terre, ou bien s'il est le résultat de l'action de l'acide sulfhydrique sur un oxyde métallique libre ou combiné : nous n'avons pas de données suffisantes pour trancher ces questions, et on n'avait même, jusqu'ici, aucun moyen de s'assurer directement qu'un sulfure existait effectivement dans une eau ou n'y existait point.

Le chimiste qui analyse un mélange aussi complexe qu'une eau minérale, ne fait autre chose que déterminer la nature et la proportion des principes immédiats simples ou complexes qui le composent : corps simples, acides, bases. Ce n'est que d'après certaines considérations qu'il groupe ensuite, à l'aide du calcul, ces principes immédiats et qu'il donne à son analyse la forme consacrée; mais rien ne lui démontre d'une manière indiscutable que tel sel existe réellement dans l'eau naturelle plutôt que tel autre : les réactifs lui ont servi à caractériser l'acide sulfurique, la potasse, la soude, etc.; aucun réactif ne peut l'assurer qu'il y a du sulfate de potasse plutôt que du sulfate de soude, etc. C'est en vertu des mêmes considérations que l'on inscrit du sulfure de sodium, du sulfure de calcium, voire même du sulfure de magnésium, dans le tableau d'une analyse, sans être aucunement assuré que ces composés y existent réellement.

Prenons, en premier lieu, pour exemple l'analyse de la source de la Buvette des Eaux-Bonnes. M. Filhol y a trouvé par litre :

Acide sulfhydrique	gr 0,00916
» chlorhydrique	0,16472
» sulfurique	0,10294
» silicique	0,05060
» borique	traces
» phosphorique	traces
Iode	traces
Fluor	traces
Soude	0,16900
Chaux	0,07206
Potasse	traces
Magnésie	traces
Ammoniaque	0,00050
Fer	traces
Matière organique	0,04800

Les acides, moins le sulfhydrique, et les bases étant combinés entre eux, on a supposé que l'acide sulfhydrique avait réagi sur un reste suffisant de soude pour former de l'eau et du sulfure de sodium. J'ai sous les yeux deux groupements ainsi calculés par l'auteur de l'analyse ci-dessus. Les voici :

Sulfure de sodium	0,0214 (1)	0,0214 (2)
» de calcium	traces	traces
Chlorure de sodium	0,2640	0,2640
» de calcium	traces	traces
Sulfate de soude	0,0277	traces
» de potasse	traces	traces
» de chaux	0,1644	0,1750
» de magnésie	traces	traces
Silicate de soude	traces	0,0310
Borate de soude	traces	traces
Ammoniaque	0,0005	»

(1) *Eaux sulfureuses thermales d'Eaux-Bonnes* (1861).

(2) *Dictionnaire général des eaux minérales, etc.*, Lebret, Lefort, Durand Fardel et J. François (1859).

Iodure de sodium..........	traces	traces
Phosphate de chaux.........	traces	traces
» de magnésie.......	traces	traces
Fer......................	traces	traces
Fluorure de calcium.........	traces	traces
Silice en excès..............	0,0506	0,0320
Matière organique...........	0,0480	0,0480

Considérons, en second lieu, l'analyse de la source *Étienne* des Fumades. J'y ai trouvé par litre :

Acide carbonique..............	0,4092 gr
» sulfhydrique............	0,0973
» silicique.................	0,0460
» sulfurique...............	1,0786
» hyposulfureux..........	0,0067
Chlore.....................	0,0038
Potasse.....................	0,0016
Soude......................	0,0165
Ammoniaque................	traces
Chaux......................	0,7345
Magnésie....................	0,1739
Protoxyde de fer..............	0,0012
» de manganèse........	traces
Alumine.....................	0,0064
Glucine.....................	traces
Oxyde de cuivre.............	traces
Matière organique.............	indét.

En suivant la même marche que pour le groupement des principes immédiats des Eaux-Bonnes, on trouve que l'acide carbonique est en quantité plus grande qu'il ne faut pour former des bicarbonates avec les bases qui n'ont pas été saturées par les autres acides ; de telle façon qu'il ne reste pas de soude, ni de potasse, ni de chaux pour s'unir à l'acide sulfhydrique. J'ai donc supposé l'arrangement suivant de ces divers principes immédiats :

Bicarbonate de magnésie anhydre........	0,5472
Sulfate de chaux	1,7838
» de potasse...................	0,0030
» d'alumine....................	0,0213
» de glucine...................	traces
» de soude.....................	0,0226
» d'ammoniaque................	traces
Hyposulfite de soude.................	0,0084
» de protoxyde de fer........	0,0028
» de protoxyde de manganèse..	traces
» de cuivre................	traces
Chlorure de sodium..................	0,0063
Silice..............................	0,0460
Matière organique..................	indét.
	2,4414
Acide carbonique libre..............	0,0359
» sulfhydrique..................	0,0973
	2,5746

J'avoue qu'il était difficile de conclure autrement que ne l'a fait M. Filhol et que ne l'avait fait Anglada avant lui : voyant, en présence, de l'acide sulfhydrique et de la soude libres dans les proportions pour former le sulfure de sodium, il a conclu à la présence de ce composé, et il l'a inscrit dans son groupement méthodique. D'autre part, je ne pouvais agir autrement que je ne l'ai fait; mais j'ai cherché un moyen de contrôler l'exactitude de ma manière de voir.

Les eaux dites *sulfurées-calciques*, de la nature de celle des Fumades, répandent toujours une odeur sulfhydrique, et comme elles contiennent généralement des carbonates alcalins ou aloalinoterreux, les auteurs admettent généralement aussi qu'elles renferment nécessairement du sulfure de calcium ou un autre sulfure.

Il est certain que l'hydrogène sulfuré, en agissant sur les hydrates et les carbonates des oxydes de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum, de calcium et même de

magnésium dissous ou délayés dans l'eau, peut former des sulfures ou des sulfhydrates de sulfures correspondants aux oxydes et aux hydrates employés. S'il s'agissait des hydrates d'oxydes, on pourrait, en théorie, évidemment obtenir successivement :

$$MO,HO + HS = MS + 2HO,$$
$$MO,HO + 2HS = MS,HS + 2HO.$$

Nous verrons, toutefois, que lorsqu'il s'agit de la magnésie, la seconde équation est seule réalisée; mais il paraît que l'on admet la possibilité de l'accomplissement du premier mode d'action, quelles que soient les conditions diverses dans lesquelles peuvent se trouver les hydrates ou les carbonates et l'hydrogène sulfuré. De ce que la réaction, quand il s'agit d'un hydrate donné, peut s'accomplir en présence d'une petite quantité d'eau, est-on fondé à croire qu'elle s'opérera encore de la même manière s'il s'agit d'un carbonate en présence d'une plus grande quantité d'eau, et surtout quelles que soient les conditions qui peuvent se trouver réunies dans un milieu aussi complexe qu'une eau minérale, laquelle peut contenir des sels divers, de l'acide carbonique libre et beaucoup d'eau? De ce qu'une réaction est réalisable, possible, dans une circonstance donnée, est-il permis d'affirmer qu'elle se réalisera encore de la même manière dans des circonstances différentes et diverses?

Il y a plus : des savants admettent sans discussion, ne tenant aucun compte des propriétés connues de certains sulfures, que les sulfures alcalins et même les sulfures alcalinoterreux peuvent se dissoudre dans l'eau sans subir d'altération d'aucune sorte, quelles que soient la masse de l'eau et la nature des sels qui se trouvent en présence.

Je vais soumettre à la critique les opinions des chimistes qui ont adopté ces manières de voir. Mais je ne me suis pas mis, de propos délibéré, à examiner l'exactitude des conclusions que je combattrai. Les expériences qui sont consignées dans ce Mémoire, je les ai entreprises, pour mon

instruction personnelle, à propos de l'analyse des eaux sulfurées des Fumades, dont j'avais été chargé en 1866, et que j'ai récemment terminée. Or, lorsque j'en suis venu à me poser la question de l'arrangement des principes immédiats que l'analyse y avait révélés, j'ai été frappé des divergences qui existent parmi les chimistes au sujet de l'état du soufre électronégatif dans des eaux qui sont évidemment de la même famille.

Les premiers linéaments de ce travail ont été publiés dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* [14 mai 1866 (1)]. J'admets dans cette Note qu'une eau minérale sulfurée, semblable à celles des Fumades, ne saurait plus, en aucune façon, contenir du sulfure de calcium; que ce composé se détruit nécessairement en présence d'une masse d'eau suffisamment grande, en hydrate de chaux et en hydrogène sulfuré, conformément à l'équation

$$CaS + 2HO = CaO,HO + HS,$$

et comme, d'après ce qui précède, l'analyse quantitative était impuissante à démontrer cette décomposition réciproque de l'eau et du sulfure de calcium, puisque les méthodes décèleront nécessairement, entre la chaux et l'hydrogène sulfuré, le rapport qui représente du sulfure de calcium et de l'eau, j'ai dû chercher une autre voie. En effet, dans un grand nombre de cas, l'expérience n'en peut dire davantage quand il s'agit de se prononcer sur l'existence de tel ou tel groupement dans un mélange de sels divers dissous dans l'eau, la science ne possédant pas de réactif indiquant avec certitude que tel composé existe dans une dissolution plutôt que tel autre. Heureusement M. Playfair avait depuis longtemps découvert, dans les nitroprussiates ou nitroferricyanures solubles, le réactif des sulfures solubles. Grâce à cette découverte, nous avons au-

(1) *De l'emploi du nitroferricyanure de sodium pour démontrer qu'une eau minérale contient ou ne contient point de sulfure alcalin.*

jourd'hui un moyen sûr d'affirmer que dans une dissolution donnée existe actuellement un sulfure tout formé. Or, j'ai montré, dans la Note que je rappelais tout à l'heure, que le sulfure de calcium, qui se comporte vis-à-vis du nitroprussiate de soude comme le sulfure de potassium, n'était plus indiqué par le réactif dans une dissolution lorsqu'on étendait celle-ci d'un volume suffisamment grand d'eau distillée. J'ai conclu de ce fait que le sulfure était détruit, et que la liqueur ne contenait plus, conformément à l'équation ci-dessus, que de l'hydrate de chaux et de l'hydrogène sulfuré. Mais je me suis posé cette objection : Ne serait-ce pas que, lorsqu'il n'y a plus de réaction, c'est qu'on a atteint la limite de sensibilité du réactif pour le sulfure de calcium? J'ai montré alors, et nous verrons plus loin comment, qu'il n'en était rien : mon interprétation du phénomène était la vraie.

Dans tous les cas, les propriétés connues du sulfure de calcium s'opposaient à l'hypothèse de l'existence de ce composé dans une eau minérale naturelle sulfurée : tout au plus une eau sulfureuse pourrait-elle contenir du sulfhydrate de sulfure de calcium, et pour cela il faudrait qu'elle fût fortement alcaline, ce qui n'a jamais lieu, ou qu'elle fût extrêmement riche en sulfhydrate de sulfure, en quelque sorte concentrée, ce qui n'a jamais lieu non plus.

La démonstration que j'ai donnée dans la Note de 1866 ne s'appliquait qu'au sulfure de calcium, et par extension au sulfure de magnésium. Nous verrons qu'elle est également applicable aux sulfures de baryum, d'ammonium, de sodium et de potassium. De telle sorte qu'il arrive un moment où, la masse de l'eau augmentant dans la dissolution d'un sulfure soluble quelconque ou d'un sulfhydrate de sulfure, le sulfure cesse d'exister et n'y est plus représenté que par les produits de sa décomposition par l'eau : hydrate d'oxyde et hydrogène sulfuré.

I. — Du nitroferricyanure de sodium ou nitroprussiate de soude, utilisé pour étudier les altérations que les sulfures solubles et les sulfhydrates de sulfures subissent de la part de l'eau.

En 1849, M. Playfair découvrit une série de composés, entrevus par Gmelin, qui sont connus sous les noms de *nitroprussiates* ou de *nitroferricyanures*.

1° On sait, par les recherches de l'auteur, que si l'on verse une dissolution d'un nitroprussiate soluble dans celle d'un sulfure métallique quelconque, soluble aussi, il se développe aussitôt une superbe coloration pourpre, violette ou bleue, dont l'intensité est telle, qu'il considère cette réaction comme la plus sensible pour découvrir les sulfures solubles.

2° Si l'on ajoute à l'acide sulfhydrique un peu de potasse, de soude ou d'ammoniaque, le nitroprussiate détermine aussitôt la coloration pourpre caractéristique.

3° Une dissolution étendue ou concentrée d'hydrogène sulfuré ne se colore pas par le nitroprussiate. Il n'y a réaction, sans coloration pourpre ou bleue, que si l'action de l'hydrogène sulfuré est prolongée.

4° Pour faire apparaître la coloration pourpre, on peut ajouter, au lieu de potasse et dans le même but, à l'acide sulfhydrique, de la baryte, de l'eau de chaux, des carbonates et bicarbonates de potasse, de soude, d'ammoniaque, en un mot les dissolutions alcalines avec lesquelles l'acide sulfhydrique pourra former des sulfures solubles. La coloration apparaîtra toujours purpurine et instantanée si les liqueurs sont suffisamment alcalines et assez concentrées.

M. Playfair a justement généralisé cette propriété des nitroprussiates lorsqu'il l'a appliquée à tous les sulfures métalliques solubles. Il est donc naturel de trouver qu'elle est applicable aux sulfhydrates de sulfures de calcium, de ba-

ryum et de magnésium. Dans ces divers cas, le développement de la coloration est également instantané.

On a déjà fait remarquer que la coloration peut n'être pas instantanée lorsque la dissolution sulfurée est trop étendue. Enfin, après M. Playfair, on a noté, sans expliquer pourquoi, que la coloration pouvait être pourpre, violette ou bleue. Ce qui est constant, c'est que la coloration, quelle soit pourpre, violette ou bleue, se développe toujours *instantanément* lorsque les liqueurs sulfurées sont suffisamment concentrées. J'insiste sur ce détail.

Ce qui est également constant, c'est que si, dans la dissolution d'un sulfure (neutre, sans excès d'hydrogène sulfuré), on ajoute du nitroprussiate de soude, le premier effet du réactif est toujours la production de la coloration pourpre, lorsque la dissolution sulfurée contient environ 1 à 2 centimètres de sulfure et le réactif environ 3 millimètres de nitroprussiate. Certaines dissolutions de sulfhydrates de sulfures, sans excès d'hydrogène sulfuré, se colorent également en pourpre. La coloration peut varier pour des concentrations variables du réactif.

Avant d'appliquer le réactif des sulfures à la démonstration que j'avais en vue, il était donc nécessaire de bien connaître son allure à l'égard de composés bien définis et dans des dissolutions titrées. J'ai choisi pour cela le sulfure de potassium et celui de sodium.

Le réactif était formé en dissolvant $0^{gr},20$ de nitroprussiate de soude dans 50 centimètres cubes d'eau.

Sulfure de potassium.

Le sulfure a été préparé en saturant la moitié d'une dissolution de potasse caustique pure par l'hydrogène sulfuré, et ajoutant l'autre moitié. D'après le dosage de la potasse, chaque centimètre cube de la dissolution contenait $0^{gr},0153$ de sulfure de potassium. Voici la tableau des essais :

Tableau I.

SUL-FURE.	EAU.	RÉAC-TIF.	PROPORTION de sulfure.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc	cc	cc	gr	gr	
1	1	1	0,0051	5,1	Pourpre intense superbe.
1	50	1	0,00029	0,29	Pourpre franc, instantané.
1	100	1	0,00015	0,15	Pourpre faible, instantané.
1	150	1	0,00010	0,101	Pourpre à peine sensible, instantané.
1	160	1	0,00009	0,094	Pourpre un peu violacé, plus lent à venir.
1	200	1	0,000075	0,075	Bleu violacé, après quelques secondes.
1	220	1	0,000069	0,069	Bleu violacé très-faible et très-lent à venir.
1	250	1	0,000061	0,061	Plus rien.

J'ai tenu à vérifier ce résultat. La dissolution sulfureuse a été analysée; 80 centimètres cubes de la dissolution contenaient :

	gr
Sulfure de potassium...........	1,278
Hydrogène sulfuré..............	0,012

Il y avait donc un peu de sulfhydrate de sulfure, et chaque centimètre cube contenait 0gr,01597 de sulfure de potassium. Voici les résultats :

Tableau II.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	PROPORTION de sulfure.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc	cc	cc	gr	gr	
1	100	2	0,000135	0,1530	Pourpre faible, instantané, passant lentement au violet.
1	180	2	0,000087	0,0873	Pourpre rosé et ensuite lentement violet.
1	190	2	0,000083	0,0830	Pourpre un peu violacé, puis lentement violet.
1	200	2	0,000079	0,0786	Violet purpurin, lent à venir.
1	210	2	0,000075	0,0750	Violet purpurin, très-pâle et lent à se produire.
1	220	2	0,000072	0,0716	Bleu violacé très-pâle et très-lent à se manifester.
1	250	2	0,000063	0,0630	Plus rien.

Ces essais montrent, *en premier lieu*, que la coloration varie avec la dilution croissante de la liqueur sulfurée : à mesure que la masse de l'eau augmente, la coloration passe du pourpre au violet, puis au bleu ; *en second lieu*, que la coloration *cesse de se manifester* après avoir *cessé d'être instantanée* ; ils montrent, *en troisième lieu*, que, bien que le volume du réactif ait été doublé dans le second essai, la limite de la sensibilité du réactif est la même : elle répond, dans les deux cas, à environ $0^{gr},07$ de sulfure de potassium par litre ; une dissolution qui n'en contient plus que $0^{gr},06$ par litre cesse de se colorer.

Mais on peut se demander si, lorsque le réactif ne provoque plus de coloration, cela tient à ce que les liqueurs sont trop étendues et si l'on n'a pas atteint la limite réelle de sa sensibilité. Sous l'empire des idées qui m'ont fait entreprendre cette recherche, j'ai pensé qu'il n'en était rien, et voici les essais qui le prouvent.

Comme dans la série I des essais, chaque centimètre cube de la dissolution contenait $0^{gr},0153$ de sulfure de potassium. Au moment où le réactif cesse de déterminer la

coloration, je continue les essais en ajoutant un nombre chaque fois croissant de centimètres cubes de potasse pure au dixième. On trouve alors :

Tableau III.

SUL-FURE.	EAU.	RÉAC-TIF.	PROPORTION de sulfure.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 250	cc 1	gr 0,000061	gr 0,0607	Pourpre franc, instantané.
1	400	1	0,000038	0,0381	Pourpre franc, instantané.
1	600	1	0,0000254	0,0254	Pourpre encore très-sensible et presque instantané.
1	1200	1	0,0000127	0,0127	Rose pourpre faible et presque instantané.
1	1800	1	0,0000085	0,0085	Rosé, sensible en masse, pour une personne avertie.

La cessation de la coloration dans les essais I et II ne marquait donc pas la limite de la sensibilité du réactif. Sous l'influence de la potasse caustique en excès, cette sensibilité peut être poussée très-loin, puisque la coloration se manifeste encore dans une liqueur contenant moins de 9 millionièmes de sulfure de potassium.

Je n'insiste pas, pour le moment, sur l'interprétation de ces résultats, qui seront vérifiés plus loin en opérant sur le sulfure de sodium. Il fallait comparer, à ce point de vue, un sulfure avec son sulfhydrate.

Sulfure de sodium comparé au sulfhydrate de sulfure de sodium.

J'ai préparé du sulfure de sodium et du sulfhydrate de ce sulfure contenant, dans le même volume, le même poids de sulfure.

La dissolution du sulfure contenait, pour 100 centimètres cubes :

Sulfure de sodium, NaS	gr 2,365
Hydrogène sulfuré	0,149

La dissolution du sulfhydrate de sulfure contenait de même, pour 100 centimètres cubes :

Sulfhydrate de sulfure de sodium, SNa,SH..	3,394 gr
Hydrogène sulfuré.....................	0,096

Voici le tableau des essais faits simultanément sur les deux dissolutions :

Tableau IV.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
1 cc	25 cc	2 cc	0,845 gr	Sulfure.... Pourpre intense. Sulfhydrate. Violet riche.
1	50	2	0,446	Sulfure.... Pourpre. Sulfhydrate. Bleu passant au violet.
1	100	2	0,2296	Sulfure.... Pourpre. Sulfhydrate. Bleu, passant lentement au violet.
1	150	2	0,1546	Sulfure.... Pourpre rosé. Sulfhydrate. Bleu pur, lent à paraître, puis violet.
1	300	2	0,07805	Sulfure.... Pourpre rosé pâle, encore instantané. Sulfhydrate. Bleu pâle, passant lentement au violet.
1	400	2	0,0587	Sulfure.... Pourpre violet faible, encore facilement visible. Sulfhydrate. Bleu très-pâle, puis violet, fugace, à peine visible.
1	500	2	0,04703	Sulfure.... o Sulfhydrate. o On ne parvint à saisir quelque coloration que dans l'épaisseur de la masse, mais fugitive.

Il y a donc une différence, dès l'origine, entre la manière de se comporter du sulfure et celle du sulfhydrate de sulfure, et cette différence s'est maintenue jusqu'au bout. Toutes choses égales d'ailleurs, la coloration avec le sulfure simple se conserve, avec sa nuance propre, au moins dix fois plus

longtemps qu'avec le sulfhydrate, comme si celui-ci était plus facilement altérable, sur quoi j'insisterai plus loin.

Sauf la coloration et sa durée, tout a d'ailleurs été semblable, et nous voyons que la limite extrême est sensiblement la même dans les deux cas : elle s'accuse nettement lorsque la dissolution ne contient plus que $0^{gr},0587$ de sulfure de sodium par litre.

Influence d'une plus grande quantité de nitroprussiate.

La coloration des dissolutions sulfurées par le nitroprussiate de soude est due, dans le cas du sulfure de sodium, à une combinaison que M. Playfair a isolée. Cette combinaison, qui est bleue, Gerhardt, d'après les analyses de M. Playfair, la représente par la formule suivante :

$$Fe^2Cy^3, NO^2, 2NaCy, 2NaS, 2HO.$$

Si on l'adopte comme vraie, on trouve que pour chaque $0^{gr},01$ de sulfure de sodium il faut $0^{gr},034$ de nitroprussiate de soude.

Dans les essais suivants, chaque centimètre cube de dissolution contenait $0^{gr},0091$ de sulfure de sodium, et chaque centimètre cube de réactif $0^{gr},06$ de nitroprussiate de soude.

Tableau V.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	gr 33,03	Pourpre foncé avec reflet violacé.
1	50	1	0,172	Pourpre instantané, puis violet foncé.
1	80	1	0,111	Id.
1	100	1	0,089	Id.
1	120	1	0,0746	Id.
1	150	1	0,0600	Pourpre fugace, puis violet foncé.
1	200	1	0,045	Pourpre à peine visible, puis lentement violet.
1	220	1	0,041	Pourpre violacé et lentement violet.
1	240	1	0,0376	Bleu, puis violet foncé, mais lentement.
1	260	1	0,0347	Id.
1	280	1	0,03225	Lentement bleu, passant au violet.
(a) 1	300	1	0,0301	Id.
1	600	1	0,0151	Très-lentement bleu faible passant au violet fugace.
1	700	1	0,0130	Bleu faible et fugace très-lentement.
(b) 1	800	1	0,0113	Bleu très-faible et très-lentement, visible seulement dans la profondeur de la masse.

Remarque I. — Si l'on répète l'essai (*a*) en ajoutant préalablement à la liqueur sulfurée 2 centimètres cubes de potasse au dixième et ensuite le réactif, la coloration, au lieu de se produire lentement et d'être bleue, est au contraire instantanée et d'un pourpre riche. De plus, tandis que sans l'addition de la potasse la coloration, devenue violette, disparaît au bout de trois à cinq minutes, elle se conserve pendant plus de quatre heures si l'on a préalablement ajouté la potasse.

De même, si l'on répète l'essai (*b*) en ajoutant à la dissolution sulfurée 2 ou 3 centimètres cubes de potasse au dixième, la coloration, pourpre, instantanée, devient assez intense pour être aperçue même en petites masses.

Remarque II. — Maintenant, il ressort avec évidence que la coloration qui se développe est en relation directe avec la composition de la dissolution sulfurée, avec son état d'alcalinité et avec l'état de concentration du réactif, l'abondance de celui-ci ayant pour effet de reculer la limite de sensibilité.

Quand il sagit de sulfures alcalins sans excès d'hydrogène sulfuré, la coloration dominante est la pourpre; la coloration dominante est au contraire la violette quand il s'agit du sulfhydrate de sulfure; dans la dissolution contenant un excès d'alcali, la coloration est au contraire constamment purpurine.

Remarque générale. — Dans tous les essais où l'on n'a pas ajouté d'alcali en excès, il arrive un moment où la coloration cesse d'être instantanée et où elle tend à passer au bleu ou au violet; bref, on constate deux phases dans chaque série d'essais, et ces deux phases sont surtout bien tranchées dans le cas des sulfhydrates. Pourquoi la coloration cesse-t-elle d'être instantanée, et que signifie ce moment?

J'ai été porté à penser que, pendant toute la première partie de chaque série, la coloration continuait d'être instantanée, parce que le sulfure continuait d'exister; que, durant la seconde, le sulfure ou le sulfhydrate ayant cessé d'exister, la coloration n'était plus que provoquée par le nitroprussiate; en vertu de son affinité prédisposante, le réactif déterminait la formation du sulfure nécessaire à la production de la combinaison colorée, de même que dans une foule d'autres réactions chimiques un composé détermine la formation d'un autre composé avec lequel il est capable de s'unir. Mais comment le sulfure peut-il cesser

d'exister? et n'existant plus, comment le nitroprussiate peut-il provoquer sa reconstitution?

Dans les conditions de l'expérience, le sulfure ne peut-être détruit qu'en opérant la décomposition de l'eau, et de là résulte de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrate de l'alcali :

$$KS + 2HO = HS + KOHO.$$

De telle sorte que, si la coloration n'est plus instantanée, cela prouve que la réaction exprimée par l'équation précédente est accomplie et qu'il n'y a plus de sulfure pour former, avec le nitroprussiate, la combinaison colorée.

Et si la coloration se développe ensuite, mais lentement et en s'accusant de plus en plus, c'est que, par sa présence, le réactif a déterminé la réaction inverse, c'est-à-dire la décomposition réciproque de l'hydrogène sulfuré et de l'alcali hydraté :

$$HS + KOHO = KS + 2HO.$$

De telle sorte que, lorsque la coloration apparaît lentement, on assiste en quelque sorte à la naissance du sulfure dont le réactif a besoin pour former la combinaison colorée.

Pour rendre ma pensée plus clairement, je vais l'exprimer par des équations.

Lorsque la réaction est instantanée, le sulfure existe encore, la combinaison colorée se constitue aussitôt par la combinaison pure et simple du nitroprussiate avec ce sulfure :

$$\underbrace{Fe^2Cy^3, NO^2, 2NaCy}_{\text{Nitroprussiate.}} + 2NaS = \underbrace{Fe^2Cy^3, NO^2, 2NaCy, 2NaS.}_{\text{Combinaison colorée.}}$$

Lorsque la réaction n'est pas instantanée, le sulfure a été décomposé par l'eau :

$$NaS + 2HO = HS + NaOHO;$$

mais, par le concours du nitroprussiate agissant comme un

acide déterminant la formation d'une base ([1]), la réaction inverse s'accomplit, le sulfure se reconstitue, et l'on a

$$Fe^2Cy^3, NO^2, 2NaCy + 2HS + 2NaO\,HO$$
$$= Fe^2Cy^3, NO^2, 2NaCy, 2NaS + 4HO.$$

Enfin, la coloration se développant de plus en plus lentement, il arrive un moment où le réactif ne peut plus déterminer cette réaction inverse, et la coloration cesse de se produire. La masse de l'eau est alors trop grande, et son influence décomposante l'emporte : l'hydrogène sulfuré et la potasse ou la soude hydratées restent en présence, sans réagir, malgré l'addition du nitroprussiate. En effet, on n'a pas le droit de dire que la cessation de la coloration marque la limite de la sensibilité du réactif et de la réaction, parce que la quantité relative de sulfure est trop diminuée pour que la coloration soit encore visible, puisque le poids du sulfure étant resté le même, une addition d'alcali, qui n'augmente évidemment pas sa quantité, provoque aussitôt le développement de la coloration pourpre, alors même que, dans la série III des essais, la masse de l'eau a été plus que triplée.

On a dit que les nitroprussiates étaient capables de dé-

([1]) Cette assimilation avec d'autres phénomènes bien connus, est moins étrange qu'on ne pourrait le croire. Je dis que le nitroprussiate agissant par affinité prédisposante détermine la formation d'un sulfure pour s'y combiner, de la même manière qu'un acide détermine la formation d'une base pour s'y unir. On peut, en effet, considérer le nitroprussiate de soude comme un acide qui se combine avec le sulfure de sodium comme base, de même que certains cyanures se combinent avec des oxydes, des iodures ou des chlorures, et la fonction du nitroprussiate, comme acide vis-à-vis du sulfure, est si nette, qu'elle va jusqu'à déplacer un autre acide. Assurément le sulfantimoniate de sulfure de sodium est un sel : sa base est le sulfure de sodium, son acide le persulfure d'antimoine. Or, si l'on fait une dissolution de ce sulfantimoniate de sulfure de sodium et qu'on y ajoute celle du nitroprussiate de soude, la coloration, pourpre, violette ou bleue, se développe aussitôt, et, en même temps, il se précipite du persulfure orangé d'antimoine. Le nitroprussiate a donc agi par sa fonction d'acide, puisqu'il a déplacé un acide.

celer les plus petites quantités d'un sulfure dissous. C'était, on le voit bien maintenant, une erreur. Nous avons vu qu'il y a une limite où le nitroprussiate n'indique plus rien, quoique le goût et l'odorat attestent la présence d'un sulfure et quoique la dissolution soit souvent bien plus concentrée que les eaux sulfurées les mieux connues. Ce qui précède démontre déjà, et sera plus amplement démontré plus loin, que cette limite ne tient pas à l'affaiblissement de la coloration due à la dilution des liqueurs, mais bien à la décomposition que le sulfure a subie de la part de l'eau.

J'ai déjà dit que les carbonates alcalins pourraient remplacer la potasse ou la soude lorsque l'on veut constater la présence de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution. Sous un autre rapport, M. A. Oppenheim avait déjà recommandé l'emploi du nitroprussiate de soude (c'était comme réactif des alcalis et des terres alcalines), en ajoutant à leurs dissolutions quelques traces d'hydrogène sulfuré : la coloration annonçant la formation d'un sulfure servait à constater l'alcalinité. Le même chimiste avait également constaté que le phosphate de soude, le borate et le molybdate de soude, traités par l'hydrogène sulfuré, déterminaient la coloration par les nitroprussiates ([1]).

Mais les carbonates alcalins, le phosphate de soude, le borate et le molybdate ne sont pas les seuls qui déterminent la coloration par le nitroprussiate en présence de l'hydrogène sulfuré : si dans une dissolution de celui-ci on délaye un peu de carbonate de chaux ou de magnésie et qu'on ajoute le réactif, on voit peu à peu se développer la coloration ; elle peut être purpurine pour des dissolutions concentrées d'hydrogène sulfuré, elle est toujours bleue pour des liqueurs étendues. Nous verrons enfin que d'autres sels que les précédents peuvent réagir comme eux.

([1]) *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, Kopp und Will, 1860, p. 236.

Ces faits bien constatés, j'ai donc appliqué d'abord le nitroprussiate de soude à la démonstration qu'une quantité suffisante d'eau peut détruire complétement le sulfure de calcium. J'ai ensuite étendu la méthode à tous les sulfures solubles dont on peut supposer l'existence dans une eau minérale. Dans ce qui va suivre, je rappellerai succinctement l'histoire du sulfure que j'étudierai, car les chimistes qui ont étudié les eaux sulfurées m'ont paru avoir trop négligé d'en tenir compte. J'étudierai en outre les circonstances dans lesquelles on admet que ces sulfures se forment dans les eaux minérales sulfurées.

II. — Du sulfure de calcium.

Le sulfure de calcium, tel qu'on l'obtient par la réduction du sulfate de chaux, est une substance solide, infusible et généralement peu colorée. Il n'a pas d'odeur; sa saveur est hépatique, comme celle de tous les sulfures solubles. Une partie exige 500 parties d'eau pour se dissoudre à froid. Il est donc plus soluble que la chaux, dont une partie exige, d'après M. Wittstein, environ 730 parties d'eau froide pour sa dissolution. Mais a-t-on véritablement du sulfure de calcium dans cette dissolution?

Pour résoudre cette question, il faut tenir compte des deux faits que je viens de rappeler : la moindre solubilité de la chaux et la plus grande solubilité du sulfure de calcium. Il faut aussi se rappeler que le soufre est l'homologue de l'oxygène : or les composés homologues possèdent des propriétés très-voisines; de même que la chaux ne se dissout qu'à l'état d'hydrate, le sulfure de calcium ne se dissout qu'à l'état de sulfhydrate de sulfure. En effet, on a tort de dire que la chaux se dissout dans l'eau; ce qui se dissout, c'est en réalité l'hydrate de chaux ([1]). N'en devait-il pas être de même du sulfure de calcium?

([1]) Et ceci est général : les oxydes réputés solubles sont en réalité insolubles; ce sont leurs hydrates qui se dissolvent.

1° Si l'on traite une partie de sulfure de calcium par un peu plus de 500 parties d'eau distillée, tout se dissout et on est tenté de croire que c'est le sulfure de calcium lui-même qui est contenu dans la dissolution, quand en réalité on n'a qu'un mélange d'hydrate de chaux et de sulfhydrate de sulfure de calcium :

$$(A) \qquad 2CaS + 2HO = CaOHO + CaS,HS.$$

2° Pour se convaincre qu'il en est ainsi, il suffit de se rappeler les faits suivants. Si au lieu de traiter le sulfure de calcium tout à coup par la quantité d'eau qui est nécessaire pour le dissoudre tout entier, on le traite par une masse d'eau insuffisante pour en opérer la dissolution totale, il se dédouble complétement en sulfhydrate de sulfure qui se dissout comme étant plus soluble, et en hydrate d'oxyde qui se précipite comme étant moins soluble, et l'équation (A) se trouve vérifiée ([1]). Supposons maintenant que l'on sépare le sulfhydrate dissous et que l'on ajoute assez d'eau pour dissoudre l'hydrate à son tour. Les deux liqueurs, le sulfhydrate et l'hydrate, étant réunis, reproduiront-elles le sulfure ou resteront-elles, quoique intimement mêlées, l'une, dissolution de sulfhydrate, l'autre d'hydrate? L'analyse, évidemment, ne saurait rien résoudre à cet égard; car, j'en ai déjà fait la remarque, elle ne pourra qu'affirmer, entre l'hydrogène sulfuré et l'hydrate de chaux, l'existence du rapport conduisant à l'équation

$$(B) \qquad SH + CaOHO = CaS + 2HO.$$

3° Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux, il n'entre en dissolution que du sulfhydrate de sulfure de calcium ([2]) :

$$(C) \qquad CaO,HO + 2HS = CaS,HS + 2HO.$$

([1]) GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 181-182.
([2]) GMELIN, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 181-182.

4° Et si l'hydrate de chaux, dans le lait de chaux, est très-abondant, qu'il n'y ait que très-peu d'eau en présence, il se forme surtout du sulfure de calcium qui ne se dissout point, et la partie dissoute n'est encore que du sulfhydrate de sulfure, conformément à l'équation (C) ([1]).

Le sulfure de calcium est donc, par lui-même, absolument insoluble dans l'eau : son sulfhydrate seul est soluble. Du reste, l'opinion de M. Henri Rose, le célèbre auteur de la Chimie analytique, est que l'on ne connaît pas le sulfure de calcium hydraté ([2]).

Cependant, reste toujours le cas où une dissolution contient équivalents égaux de sulfhydrate de sulfure et d'hydrate d'oxyde et où l'on pourrait soutenir que le sulfure s'est reformé :

(D) $$CaSHS + CaOHO = 2CaS + 2HO,$$

ce qui conduirait à une réaction inverse de celle qu'exprime l'équation (A) et au fond identique à celle qu'interprète l'équation (B).

Pour résoudre la question de savoir si un sulfure existe dans une dissolution plutôt qu'un sulfhydrate de sulfure, M. H. Rose se sert du sulfate manganeux. Si en versant la dissolution sulfurée dans celle du sulfate de manganèse, le précipité de sulfure manganeux se produit sans être accompagné d'un dégagement de gaz sulfhydrique, l'auteur conclut à l'existence d'un simple sulfure :

$$SCa + MnOSO^3 = MnS + CaOSO^3.$$

Si au contraire le précipité de sulfure de manganèse se forme en même temps qu'un dégagement d'hydrogène sulfuré, il conclut à l'existence d'un sulfhydrate de sulfure :

$$CaS,HS + MnOSO^3 = MnS + HS + CaOSO^3.$$

La conclusion est légitime dans le second cas, mais elle

([1]) Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 181-182.

([2]) Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 181-182.

ne l'est point dans le premier. Supposons, en effet, que le sulfure soit décomposé par l'eau, conformément à l'équation (A), et que l'hydrate de chaux soit entré en dissolution en même temps que le sulfhydrate de sulfure, on aura

$$\begin{aligned} & CaSHS + CaOHO + 2MnOSO^3 \\ & = 2MnS + 2CaOSO^3 + 2HO, \end{aligned}$$

et il ne se produira pas de dégagement d'hydrogène sulfuré : on ne pourra donc pas se prononcer pour l'une des alternatives plutôt que pour l'autre, et la question de savoir si le mélange de sulfhydrate de sulfure et d'hydrate d'oxyde réagissent pour produire du sulfure simple et de l'eau, conformément à l'équation (D), reste indécise. Il en serait de même dans le cas où l'on supposerait la coexistence de l'hydrate d'oxyde et de l'hydrogène sulfuré dans la dissolution. D'ailleurs, la méthode n'est applicable qu'à des dissolutions suffisamment concentrées, à celles qui ne contiennent pas assez d'eau pour maintenir l'acide sulfhydrique en dissolution.

L'analyse quantitative et la méthode de Rose étant également impuissantes pour résoudre ces questions de statique chimique, pourtant si importantes au point de vue du groupement des éléments sulfurés dans les eaux minérales, j'ai eu recours au genre de réactions que j'ai exposées ci-dessus.

Action de l'eau sur le sulfure de calcium.

Le sulfure de calcium employé d'abord a été préparé par la réduction du sulfate de chaux dans un creuset brasqué au noir de fumée. La dissolution du produit obtenu a été analysée ; 100 centimètres cubes contenaient :

	gr
Acide sulfhydrique	0,0212
» sulfurique	0,0247
Chaux	0,0605

composés que l'on peut supposer groupés comme ceci :

Sulfure de calcium	$0^{gr},045$
Sulfate de chaux	0,042
Chaux	0,008

C'était bien là une dissolution devant posséder les propriétés d'un simple sulfure, puisqu'elle contenait même un léger excès de chaux; cette dissolution, étendue convenablement, représentait suffisamment une eau sulfurée calcique théorique, puisqu'elle contenait du sulfate de chaux. Chaque centimètre cube de la dissolution renfermait $0^{gr},00045$ de sulfure de calcium : elle se colorait d'ailleurs en pourpre superbe par le nitroprussiate. Voici les résultats :

Tableau VI.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
1^{cc}	5^{cc}	1^{cc}	$0^{gr},0643$	Pourpre instantané, très net.
1	10	1	0,0375	Pourpre violacé, presque instantané.
1	12	1	0,0321	Violet, mais lentement.
1	15	1	0,0265	Violet, plus lentement et pâle.
1	18	1	0,0225	Violet, très-lentement et à peine visible.
1	20	1	0,0223	Violet bleuâtre, encore moins visible.
1	22	1	0,0187	Plus rien, même après deux minutes.

Pour m'assurer que la cessation de la coloration n'exprime pas une limite de la sensibilité du réactif, mais bien celle qui indique que le sulfure a cessé d'exister, j'ai ajouté à 1 centimètre cube de la dissolution sulfurée 22 centimètres cubes d'eau et 25 centimètres cubes d'eau de chaux et ensuite 1 centimètre cube de réactif : aussitôt le mélange

prit une belle teinte rouge-pourpre-rosée, et non pas violette ou bleue : notons cela, ni *violette*, ni *bleue*. Pourtant le centimètre cube de dissolution sulfurée avait été délayé dans un volume d'eau plus que double de celui qui avait été employé dans le dernier essai, qui ne se colorait plus, et le mélange ne contenait plus que $0^{gr},00937$ de sulfure par litre. Pour m'assurer que je n'étais pas dupe d'une illusion, j'ai encore répété ce dernier essai. A 2 centimètres cubes de la liqueur sulfurée mère, j'ai ajouté 52 centimètres cubes d'eau et 2 centimètres cubes de réactif : pas de coloration; j'ajoute aussitôt 52 centimètres cubes d'eau de chaux, et la coloration se produit aussitôt d'un beau pourpre rosé.

La conclusion est forcée : la cessation de la coloration n'est pas due à la trop grande dilution du sulfure, mais à sa totale décomposition. Si le sulfure n'est pas manifesté par le réactif, c'est qu'il n'existe plus. L'addition de l'eau de chaux produit ici l'effet de la potasse dans les essais antérieurs : la masse de la terre alcaline agit, le sulfure se reforme et le réactif indique aussitôt cette formation.

Le changement de teinte qui se manifeste à mesure que la masse de l'eau est augmentée n'indique-t-il pas d'ailleurs le progrès de la destruction de plus en plus complète du sulfure?

Les essais du tableau précédent ont été effectués sur une dissolution contenant une petite quantité de chaux libre; or la présence de cet excès a pour effet de reculer la limite de la destruction du sulfure. Pour me procurer une dissolution normale, en quelque sorte théorique, de sulfure de calcium, j'ai partagé en deux parties égales un certain volume d'eau de chaux bien exempte d'alcalis (potasse et soude). L'une des moitiés a été saturée d'hydrogène sulfuré, et on y a ajouté l'autre moitié : 100 centimètres cubes contenaient $0^{gr},12$ de sulfure de calcium et un léger excès d'hydrogène sulfuré. Cette dissolution se colorait instanta-

nément en pourpre violet par le nitroprussiate. Voici les résultats des essais :

Tableau VII.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 5	cc 10	cc 1	gr 0,3750	Violet bleuâtre, instantané.
5	25	1	0,1936	Violet bleuâtre, presque instantané.
5	40	1	0,1304	Violet bleuâtre, plus lentement.
5	55	1	0,0984	Violet bleuâtre, plus lentement encore.
5	85	1	0,0660	Presque bleu, très-lentement.
5	95	1	0,0594	Bleu, très-lentement, très pâle, très-fugace.
5	105	1	0,0541	Plus rien, même après 2 minutes.

Remarque. — Si dans le dernier essai l'on ajoute encore 40 centimètres cubes d'eau de chaux et ensuite le réactif, la réaction apparaît instantanément pourpre-rosée franche. Il est également à noter que la coloration, au lieu d'être purpurine, était dès l'origine violette; j'ai pensé que cela tenait à la présence d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré. J'ai donc répété l'expérience.

La nouvelle dissolution sulfurée contenait pour 100 centimètres cubes :

Sulfure de calcium..	0,1234
Hydrogène sulfuré.........	0,0212

Tableau VIII.

SUL-FURE.	EAU.	RÉAC-TIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	gr 0,411	Violet, instantanément.
2	5	1	0,3085	Bleu, instantané, puis violet foncé.
2	20	1	0,1073	Id.
2	30	1	0,0748	Bleu, lentement, ensuite violet.
2	40	1	0,0574	Bleu, plus lentement, ensuite violet pâle.
2	50	1	0,0465	Bleu, plus lentement, et ensuite violet pâle.
2	100	1	0,0240	Bleu, très-lentement, très-pâle, puis violet pâle et fugace.
2	150	1	0,0161	Bleu, n'apparaissant que très-tard et très-fugace.
2	160	1	0,0151	Plus rien.

C'est bien la présence de l'excès constaté d'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire d'un sulfhydrate de sulfure, qui est cause que la coloration, au lieu d'être pourpre, est violette dès le début. Le fait est que, si dans cette dissolution on fait passer un courant rapide d'hydrogène bien lavé, il arrive un moment où la coloration se produit purpurine franche. A ce moment, j'ai repris les essais précédents pour bien constater le temps que la coloration met à se produire et quelle peut être l'influence de l'augmentation de la masse du réactif sur cette durée :

Tableau IX.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	Pourpre un peu violet, instantané.
1	50	1	Commence à bleuir après 15 secondes; bleu violacé après 1 minute, violet après 2 minutes.
1	50	2	Commence à bleuir après 10 secondes; violet pur après 1 minute.
1	100	2	Bleu très-pâle après 45 secondes; violet pâle après 78 secondes.
1	160	2	On ne parvient à saisir du bleu naissant qu'après 55 secondes; après 80 ou 90 secondes, violet bleuâtre sensible et fugace.

Ces phénomènes sont très-curieux à observer. On est frappé du développement graduel de la coloration après l'instant où elle apparaît et étonné de la voir se foncer de plus en plus, pour disparaître d'autant plus rapidement que la dilution de la liqueur est plus grande. Ces faits confirment pleinement l'hypothèse que je formais plus haut relativement à l'influence du nitroprussiate pour provoquer la formation du sulfure nécessaire à la production de la combinaison colorée.

J'ai vérifié également que, si l'on emploie de l'eau de chaux au lieu d'eau distillée pour délayer le sulfure, la coloration pourpre se conserve jusqu'à la fin, et que l'on peut ainsi atteindre la limite pour laquelle la coloration n'est plus visible que si l'on regarde de grandes masses de liquide, c'est-à-dire l'influence réelle de la dilution sans destruction du sulfure.

Tableau X.

SULFURE.	EAU de chaux.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 2	cc 50	cc 1	gr 0,0465	Pourpre intense, superbe, instantané.
2	400	1	0,0061	Pourpre instantané.
2	400 eau. 500 CaO Aq	1	0,0030	Pourpre rosé vif, instantané.
2	500 eau. 500 CaO Aq	1	0,0025	Pourpre rosé, instantané.

La masse de la chaux conserve donc le sulfure, de même que, dans les expériences semblables avec le sulfure de potassium, la potasse empêche l'action décomposante de l'eau.

De l'influence de la chaleur sur la décomposition du sulfure de calcium par l'eau.

Toutes les expériences précédentes ont été faites à des températures comprises entre 20 et 32 degrés. Il m'avait semblé que la coloration, toutes choses égales d'ailleurs, se conservait plus longtemps aux plus basses températures. Après 40 degrés, la coloration, pour des liqueurs assez étendues, n'est que très-éphémère. Voici qui démontre qu'après 50 degrés la coloration ne se développe plus. J'ai employé la dissolution du Tableau IX :

Tableau XI.

SUL-FURE.	EAU.	RÉAC-TIF.	TEMPÉRA-TURE.	SULFRE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 50	cc 1	o 25	gr 0,0465	Bleu et ensuite violet.
1	50	1	50	0,0465	Bleu verdâtre pâle.
1	50	1	65	0,0465	Vert sale.

Si, après avoir chauffé la dissolution sulfurée à 65 degrés, on la laisse refroidir à 25 degrés, elle se comporte exactement comme avant d'avoir été chauffée. D'autre part, si, après avoir laissé développer la coloration dans la liqueur froide, on porte à 50 degrés, la destruction de la coloration est bien plus rapide.

Ces faits peuvent recevoir deux interprétations : ou bien on peut admettre que l'action de la chaleur augmente l'action décomposante de l'eau, ou bien que la combinaison colorée est aussitôt décomposée que formée.

Mais, dans les eaux minérales sulfurées dites *calciques*, il existe ordinairement du bicarbonate de chaux ou de magnésie et quelquefois de l'acide carbonique libre. Quelle peut être leur influence sur les phénomènes que je viens d'étudier? Et si, comme je l'admets, ces eaux ne contiennent que de l'acide sulfhydrique libre, pourquoi n'agit-il pas sur ces bicarbonates? J'ai successivement étudié, du même point de vue, l'action de l'acide carbonique sur le sulfure de calcium et de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de chaux.

Action de l'acide carbonique sur le sulfure de calcium.

J'ai fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de sulfure de calcium obtenue par la réduction

du sulfate, jusqu'à ce que le précipité du carbonate de chaux, d'abord formé, se fût redissous. Dans un pareil mélange, la chaux se trouvait disputée entre l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique. Théoriquement, elle ne pouvait être représentée que par du sulfhydrate de sulfure de calcium et par du bicarbonate de chaux. Or la dissolution mère, qui se colorait vivement et instantanément en pourpre, ne se colorait plus instantanément après l'action de l'acide carbonique. Pourtant le volume de la liqueur n'avait pas sensiblement augmenté, et, par suite, la masse du sulfure était la même dans le même volume. Si le sulfure de calcium existait encore dans le mélange, pourquoi le nitroprussiate ne produisait-il plus de coloration instantanée? Il faut nécessairement admettre que l'acide carbonique a totalement détruit le sulfure, et que dans la liqueur, en présence de l'excès d'acide carbonique, s'est accomplie la réaction suivante :

$$CaS + 2CO^2 + 2HO = CO^2CaO, CO^2HO + HS,$$

en admettant, ce qui n'est pas exact, nous le savons déjà, que le sulfure de calcium se soit dissous sans altération.

Pourtant, après l'addition du nitroprussiate, une coloration bleue apparaît lentement, absolument comme dans le cas de l'addition de grandes masses d'eau.

Si l'on arrête le courant d'acide carbonique aussitôt que le carbonate de chaux commence à se former et que la liqueur est franchement troublée, le nitroprussiate ne provoque plus non plus de coloration immédiate, car on a

$$CO^2 + CaS + HO = CO^2CaO + HS;$$

mais, peu à peu, la coloration bleue se développe également, le réactif provoquant la reconstitution du sulfure nécessaire à la production de la combinaison colorée.

L'acide carbonique décompose donc le sulfure de calcium de la même manière que les autres acides. La réciproque est-elle vraie? L'hydrogène sulfuré déplace-t-il

l'acide carbonique du carbonate de chaux? Oui, et l'on arrive à un arrangement intéressant des éléments qui restent dissous.

Action de l'acide sulfhydrique sur le carbonate de chaux.

J'ai préparé du carbonate de chaux très-pur en précipitant, à l'ébullition, une dissolution de chlorure de calcium cristallisé par le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, lavé à l'eau bouillante, ne contenait plus une trace d'ammoniaque; il a été délayé dans environ vingt fois son poids d'eau et soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation de la liqueur. Les gaz qui s'échappaient étaient reçus, à l'abri de l'air, dans une dissolution de chlorure de baryum ammoniacal. Après la saturation, le flacon contenait encore une grande quantité de carbonate de chaux non dissous. Le mélange a été abandonné, en vase complétement rempli, pendant vingt-quatre heures, en ayant le soin de l'agiter souvent. L'action de l'hydrogène sulfuré pouvant alors être considérée comme achevée, j'ai filtré et j'ai soumis la dissolution à l'analyse. Elle est sensiblement incolore; elle répand une odeur sulfhydrique prononcée, bien que, comme je l'ai fait remarquer, une grande quantité de carbonate de chaux n'eût pas été attaquée. Sa réaction est franchement alcaline; le papier de tournesol rougi y bleuit franchement et vivement. Le nitroprussiate y développe instantanément la coloration pourpre caractéristique des sulfures, avec une nuance de violet. Du sulfure de calcium a donc été formé; mais cela ne peut avoir lieu qu'autant que de l'acide carbonique se sera dégagé ou que du bicarbonate de chaux se sera formé; d'autre part, le sulfure de calcium ne se dissolvant qu'à l'état de sulfhydrate de sulfure, on doit avoir

$$CO^2CaO + 2HS = HO + CO^2 + CaS, HS,$$

ou bien

$$2CO^2CaO + 2HS = CO^2CaO, CO^2HO + CaS, HS,$$

ou enfin un résultat moyen. Or il n'est pas douteux que de l'acide carbonique se dégage, car la dissolution de chlorure de baryum ammoniacal que traversait les gaz se trouble et laisse déposer du carbonate de baryte. D'autre part, la dissolution contient, en même temps que le sulfhydrate de sulfure de calcium, du bicarbonate de chaux et de l'hydrogène sulfuré libre, ainsi que le démontrent les dosages suivants.

Dosage de la chaux. — La chaux était dosée à l'état de sulfate. Trois opérations ont fourni pour 100 centimètres cubes de liqueur :

Sulfate de chaux..............	gr 0,240
Id.	0,237
Id.	0,242
Moyenne...........	0,2397

Chaux dans 100 centimètres cubes de dissolution : 0gr, 0987.

Dosage de l'hydrogène sulfuré. — Il a été déterminé à l'état de sulfure d'arsenic. Deux opérations ont fourni pour 50 centimètres cubes de liqueur :

Sulfure d'arsenic...............	gr 0,367
Id.	0,362
Moyenne...........	0,3645

Hydrogène sulfuré dans 100 centimètres cubes de dissolution : 0gr,302.

Dosage de l'acide carbonique. — La liqueur sulfurée a été précipitée par le chlorure de baryum ammoniacal pur. Le précipité, formé à l'abri de l'air, a été recueilli, rapidement lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique et la nouvelle dissolution traitée par l'acide sulfurique. Du poids

du sulfate de baryte, j'ai conclu celui de l'acide carbonique :

Sulfate de baryte pour 150 centimètres cubes de dissolution	0^{gr},10
Acide carbonique pour 100 centimètres cubes de liqueur	0,0126

En résumé, 100 centimètres cubes de dissolution sulfurée contiennent :

Chaux	0^{gr},0987
Hydrogène sulfuré	0,3020
Acide carbonique	0,0126

J'admets que l'acide carbonique existe dans la dissolution à l'état de bicarbonate et le reste de la chaux à l'état de sulfhydrate de sulfure de calcium. Si l'on groupe les éléments d'après cette hypothèse, on trouve que la liqueur est composée, sur 100 centimètres cubes, des éléments suivants :

Sulfhydrate de sulfure de calcium	0^{gr},1716
Acide sulfhydrique libre	0,1919
Bicarbonate de chaux	0,0232

J'ai contrôlé cette analyse. La portion insoluble de l'opération précédente, le carbonate de chaux non dissous, a été remise en suspension dans l'eau et de nouveau traitée par l'hydrogène sulfuré. La saturation étant faite, le mélange a été conservé, en vase clos, pendant trente-six heures. Les dosages ont été faits comme ci-dessus, à l'exception de l'acide carbonique, qui a été précipité à l'état de carbonate de chaux, dans la liqueur mère, par une addition d'ammoniaque ; le reste de la chaux a été précipité par le carbonate d'ammoniaque dans les liqueurs séparées du précipité du carbonate de chaux.

50 centimètres cubes de dissolution ont fourni :

Sulfure d'arsenic	0^{gr},365

250 centimètres cubes, additionnés d'ammoniaque, ont fourni :

Carbonate de chaux.	0gr,083

Les eaux mères et les eaux de lavage, séparées de ce précipité, ont fourni :

Carbonate de chaux.	0gr,472

Si, à l'aide de ces nombres, on calcule l'hydrogène sulfuré, la chaux et l'acide carbonique correspondant à 100 centimètres cubes de liqueur, on trouve :

	gr
Acide sulfhydrique.	0,303
Chaux.	0,1243
Acide carbonique.	0,0145

Et ces éléments, étant groupés conformément à l'hypothèse admise plus haut, donnent, pour 100 centimètres cubes de liqueur :

	gr
Sulfhydrate de sulfure de calcium.	0,2178
Acide sulfhydrique libre.	0,1633
Bicarbonate de chaux (CO^2CaO, CO^2HO)	0,0266

résultat semblable au précédent.

En somme, l'équilibre qui s'établit est tel, que l'acide sulfhydrique libre est sensiblement égal en poids à celui qui se trouve combiné à l'état de sulfhydrate de sulfure. Et, comme on a laissé du carbonate de chaux en excès dans chacune des opérations précédentes, on peut conclure que, dans ces conditions, l'hydrogène sulfuré peut rester sans action sur le carbonate de chaux.

Pour connaître l'influence de l'excès d'hydrogène sulfuré sur cet état d'équilibre, j'ai fait l'expérience suivante sur une partie de la première dissolution dont je viens de parler.

Action d'un courant d'hydrogène sur les dissolutions précédentes.

J'ai pensé que je pourrais enlever cet excès d'hydrogène sulfuré par un courant d'hydrogène. Dans 150 centimètres cubes de la première dissolution, j'ai donc fait passer un courant rapide d'hydrogène parfaitement lavé. Bientôt la dissolution se troubla, et, le gaz ayant passé pendant près de deux heures, l'odorat ne percevant plus l'odeur d'œuf pourri, bien que le papier d'acétate de plomb noircît encore dans le gaz qui s'échappait de l'appareil, j'ai bouché hermétiquement et laissé déposer le précipité. La dissolution étant filtrée et le précipité recueilli, je constate que celle-là n'a presque pas d'odeur et qu'elle se colore instantanément en pourpre pur par le nitroprussiate, et que celui-ci, le précipité, n'est formé que de carbonate de chaux pur. Ce résultat intéressant méritait d'être précisé. J'ai donc pesé le carbonate de chaux déposé et j'ai analysé la dissolution :

Carbonate de chaux précipité........	$0^{gr},015$

ce qui correspond à $0^{gr},0243$ de bicarbonate de chaux hydraté, CO^2CaO, CO^2HO.

La dissolution, d'autre part, a fourni :

	gr
Hydrogène sulfuré..................	0,0585
Chaux..........................	0,0903

Ainsi, par la seule action d'un courant d'hydrogène, d'un gaz inerte, une partie de l'hydrogène sulfuré se dégage en même temps que de l'acide carbonique, puisqu'il se précipite du carbonate de chaux neutre, à peu près comme ceci :

$$CO^2CaO, CO^2HO + \text{sulfhydrate de sulfure} + nSH$$
$$= CO^2CaO + CO^2 + HO + nSH + \text{sulfhydrate de sulfure.}$$

Mais le rapport entre le poids de la chaux et de l'hydro-

gène sulfuré n'est pas celui qui convient au sulfhydrate de sulfure; c'est, au contraire, celui qui convient sensiblement au sulfure simple, CaS, puisque, pour $0^{gr},0903$ de chaux, il faut $0^{gr},055$ d'acide sulfhydrique.

Mais le sulfure de calcium ne peut pas se dissoudre dans l'eau sans se transformer en sulfhydrate de sulfure et en hydrate de chaux. Il ne saurait donc point y avoir du sulfure de calcium dans la liqueur, et voici, ce me semble, l'interprétation rigoureuse de ce qui s'est passé. L'hydrogène sulfuré en excès que contenait la dissolution a d'abord été entraîné mécaniquement par l'hydrogène, de même que la moitié, sensiblement, de l'acide carbonique; alors le précipité de carbonate de chaux s'est formé et du sulfhydrate de sulfure de calcium est resté dissous. Mais l'hydrogène dépassant le but, une partie de l'hydrogène sulfuré du sulfhydrate a été à son tour entraînée, du sulfure de calcium s'est produit, lequel s'est décomposé en sulfhydrate de sulfure et en chaux hydratée; seulement, comme la masse de l'eau n'a pas diminué, l'hydrogène sulfuré et la chaux fournis par l'analyse sont représentés par les nombres qui conviennent au sulfure de calcium. Si l'hydrate de chaux avait pu se précipiter, on n'aurait trouvé dans la dissolution que du sulfhydrate de sulfure. On pourrait donc concevoir un moment où l'hydrogène ayant déterminé la totale décomposition du sulfure par l'eau, la liqueur ne contiendrait plus que de l'eau de chaux. Cette vue théorique sera confirmée plus loin en opérant sur le sulfhydrate de sulfure de magnésium, qui se prête merveilleusement, à cause de l'insolubilité de l'hydrate de magnésie, à cette démonstration.

En définitive donc, l'hydrogène sulfuré agit sur le carbonate de chaux, déplace l'acide carbonique en présence même de l'eau, de même que l'acide carbonique déplace l'acide sulfhydrique. Mais, pour une concentration donnée des liqueurs, quels que soient l'excès d'acide sulfhydrique et celui du carbonate, un état moyen d'équilibre s'établit;

il est tel, en somme, que, dans le cas présent, la dissolution contient pour 1000 centimètres cubes :

Sulfhydrate de sulfure de calcium.	gr 1,716
Acide sulfhydrique libre.............	1,919
Bicarbonate de chaux (CO^2CaO, CO^2HO).	0,232

Par conséquent, une eau minérale qui contiendrait plus de 2 grammes d'acide sulfhydrique libre par litre pourrait encore contenir du carbonate de chaux en dissolution. Mais, dans les cas ordinaires, les eaux qui contiennent le plus d'hydrogène sulfuré libre en contiennent au plus $0^{gr},10$ par litre, par suite, d'après ce qui précède, incapables d'agir sur le carbonate de chaux.

J'ai voulu connaître l'influence de la dilution sur une pareille dissolution; celle que j'ai employée contenait pour 100 centimètres cubes :

Sulfhydrate de sulfure de calcium......	gr 0,218
Acide sulfhydrique..................	0,163
Bicarbonate de chaux................	0,027

et, par hypothèse, $0^{gr},148$ de sulfure de calcium en présence d'un grand excès d'hydrogène sulfuré et d'un peu de bicarbonate de chaux.

Tableau XII.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	gr 0,4933	Violet foncé, instantané.
1	10	1	0,1233	Violet plus pâle, instantané.
1	20	1	0,0673	Violet bien plus pâle, se développant lentement.
1	30	1	0,0462	Violet très-pâle, lentement, passant vite au vert.
1	40	1	0,0352	Violet très-pâle, plus lentement et fugace.
1	50	1	0,0287	Violet à peine visible et fugace, n'apparaissant qu'après quelques secondes.

Le dernier essai avait cet aspect opalin que prend le soufre au moment où il se dépose dans certaines dissolutions étendues. Quoi qu'il en soit, en prenant cette dernière teinte pour limite, on trouve qu'elle se produit pour une dissolution qui contiendrait encore $0^{gr},0287$ de sulfure par litre. La dissolution précédente représente assez bien une eau minérale sulfurée concentrée; par conséquent, une eau naturelle contenant moins de $0^{gr},02$ de sulfure de calcium ne pourrait plus donner de coloration instantanée par le nitroprussiate et devrait être réputée eau simplement *sulfhydriquée*.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le phosphate de chaux.

Le succès des expériences relatives à l'action de l'acide sulfhydrique sur le carbonate de chaux m'a engagé à tenter la même épreuve sur divers autres sels, et notamment sur le phosphate de chaux, qui n'existe pas dans l'eau des Fumades, mais dont on admet l'existence dans d'autres eaux sulfurées.

Le phosphate de chaux, délayé dans l'hydrogène sulfuré en dissolution concentrée, doit subir une décomposition, car, si l'on ajoute du nitroprussiate au mélange, on voit peu à peu une coloration se produire.

J'ai préparé le sel qui devait me servir en dissolvant des os calcinés à blanc dans l'acide chlorhydrique et en précipitant la dissolution filtrée par l'ammoniaque. Le phosphate, lavé à l'eau bouillante très-complétement, a été délayé, encore humide, dans de l'eau distillée et traité à saturation par l'hydrogène sulfuré. Le mélange a été abandonné, pendant vingt-quatre heures, dans un flacon complétement plein.

La dissolution filtrée, pour séparer l'excès de phosphate de chaux, rougit lentement le papier de tournesol. Le nitroprussiate y détermine, non pas instantanément, mais peu

à peu, une coloration qui est toujours d'un bleu violacé. Un courant d'hydrogène en expulse facilement la totalité de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur-résidu n'est plus influencée par le nitroprussiate. Pourtant la quantité de phosphate dissous est notable, car 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée laissent par évaporation un résidu insoluble qui pèse 0gr,019. C'est du phosphate de chaux neutre, complétement soluble dans l'acide chlorhydrique et de nouveau précipitable par l'ammoniaque, possédant, après la calcination, la propriété de précipiter en jaune par le nitrate d'argent, lorsqu'on le dissout dans l'acide nitrique et que l'on sature peu à peu l'excès d'acide par l'ammoniaque.

Le phosphate de chaux, en grand excès, qui n'avait pas été dissous par l'hydrogène sulfuré, a de nouveau été délayé dans l'eau distillée et soumis une seconde fois à l'action de l'hydrogène sulfuré. Après quatre jours de contact, pendant lesquels on agitait souvent le mélange, la liqueur filtrée a été analysée en y dosant l'hydrogène sulfuré et le phosphate.

50 centimètres cubes de dissolution ont fourni

Sulfure d'arsenic.................. 0gr,196

soit

Acide sulfhydrique............... 0gr,0813

240 centimètres cubes, évaporés à sec, et le résidu calciné, ont fourni

Phosphate de chaux neutre, $PO^5 3CaO$... 0gr,049

Dans 100 centimètres cubes, il y avait donc

Acide sulfhydrique.................	0gr,1626
Phosphate neutre de chaux...........	0,0204

Le rapport de ces deux nombres est tel, que, pour 3 équivalents de phosphate de chaux neutre, $PO^5 3CaO$, il y a 72 équivalents d'acide sulfhydrique. Telle est la masse de

cet acide qui est nécessaire pour vaincre l'affinité de la chaux pour l'acide phosphorique, si l'on admet véritablement une réduction de la chaux du phosphate. Accordons pour un moment que cette hypothèse soit fondée. En présence d'une masse énorme d'équivalents d'acide sulfhydrique, la réaction suivante se serait accomplie :

$$PO^5 3CaO + 4HS = PO^5 CaO 2HO + 2CaS, HS.$$

Mais, si l'on calcule, conformément à cette équation, le poids du sulfure de calcium qui a pu se former par le poids $0^{gr},0204$ de phosphate de chaux, on trouve $0^{gr},0095$, c'est-à-dire une quantité qui ne peut exister sans décomposition, même à l'état de sulfhydrate, dans une dissolution aussi étendue. Si cependant on admettait que ce sulfhydrate se fût formé, celui-ci se décomposant à son tour

$$CaSHS + 2HO = CaOHO + 2HS,$$

on aboutirait à cette singulière décomposition

$$PO^5 3CaO + 4HS + 4HO = PO^5 CaO 2HO + 2CaOHO + 4HS,$$

qui est sans analogue, et qui se maintiendrait en présence de 68 équivalents d'hydrogène sulfuré. Il est plus exact de penser que l'acide sulfhydrique dissout le phosphate de chaux à la manière de l'acide carbonique. Si le nitroprussiate pourtant donne avec cette dissolution la coloration dont j'ai parlé, il faut l'attribuer à cette affinité prédisposante dont j'ai déjà invoqué le secours. C'est également cette interprétation que j'invoque pour expliquer les faits suivants.

Action de l'hydrogène sulfuré sur divers sels.

Nous avons vu que M. A. Oppenheim avait déjà fait voir que le phosphate de soude, le borate et le molybdate de la même base agissaient, en présence de l'hydrogène sulfuré et du nitroprussiate sensiblement, comme les carbonates alcalins.

Le pyrophosphate de soude, le tartrate de soude, l'acétate de chaux, le tartrate de chaux, etc., délayés ou dissous dans une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré, déterminent également la réaction du nitroprussiate. La coloration est généralement violette ou bleue. Elle est franchement purpurine quand on emploie le borate ([1]), le phosphate ([2]) et même le tartrate de soude.

J'ai craint que le phosphate et le tartrate de soude, quoique recristallisés avec soin, ne fussent souillés de quelque excès d'alcali. Pour éviter cette objection, j'ai ajouté au premier, jusqu'à très-légère réaction acide naissante, soit de l'acide phosphorique, soit de l'acide acétique étendus : la réaction s'est encore manifestée, quoique moins intense et moins rapide; au second, j'ai ajouté un peu de bitartrate de potasse pur, également jusqu'à naissante acidité, et la coloration s'est encore développée. Mais, dans tous les cas, et cela se conçoit d'après ce qui précède, si l'on emploie trop peu de chacun des sels, ou de l'hydrogène sulfuré trop étendu, aucune réaction ne se manifeste ([3]).

Ces essais n'ont en eux-mêmes qu'un médiocre intérêt, car ils rentrent dans l'ordre de faits déjà connus. En somme, l'hydrogène sulfuré, comme l'eau, est un acide soluble, et tout acide de cette nature a de la tendance à déplacer l'acide d'un sel à la dissolution duquel on l'ajoute. Assurément, quand un courant d'acide carbonique,

---

([1]) Schweizer (Gmelin, *Handbuch*, etc., t. II, p. 82) avait déjà constaté qu'en traitant à saturation une dissolution de borax par l'acide sulfhydrique, le mélange ne laissait plus précipiter de borax par l'addition d'un volume double d'alcool, et, qu'en ajoutant à la liqueur alcoolique de l'éther jusqu'à ce qu'il s'y formât deux couches, on trouvait que l'inférieure contenait du sulfure de sodium, la supérieure de l'acide borique.

([2]) Le phosphate de soude en dissolution bouilli avec du soufre forme d'ailleurs du polysulfure.

([3]) Je consigne ici, pour mémoire, que des alcaloïdes végétaux peuvent déterminer également la réaction du nitroprussiate sur l'hydrogène sulfuré. Mes essais ont porté sur plusieurs de ces composés. Je rapporterai spécialement les faits suivants. J'ai mis à digérer de la quinine pure, de la cin-

que l'on dirige à travers une dissolution de chromate de potasse, colore cette dissolution en rouge orangé de bichromate, on a le droit d'affirmer que l'acide carbonique a formé du bicarbonate et l'acide chromique du bichromate. Mais c'est là une affaire de masses, et l'on serait mal venu de dire que l'acide carbonique a effectivement déplacé l'acide chromique : l'équilibre ne se maintient, en effet, qu'autant que la masse de l'acide volatil reste surabondante. Il en est de même de l'hydrogène sulfuré. Mais si, au point de vue de la statique chimique, l'intérêt de cette partie de mon étude est médiocre, son importance est considérable lorsqu'on a les eaux sulfurées en vue.

III. — Du sulfure de magnésium.

Ce sulfure est difficile à obtenir. Quelque étrange que cela paraisse, le magnésium ne semble pas pouvoir s'unir directement au soufre. La réduction du sulfate de magnésie par le charbon n'a fourni à M. Berthier que très-peu de sulfure mêlé à beaucoup de magnésie. Le sulfure ainsi obtenu n'est pas soluble dans l'eau; une partie ne se dissout qu'à l'état de sulfhydrate de sulfure, tandis que de l'hydrate de magnésie insoluble se sépare : les choses se passent donc comme pour le sulfure de calcium, équation (A).

Selon Berzelius [1], « la meilleure manière de se pro-

---

chonine pure et cristallisée, de la strychnine pure et cristallisée dans une dissolution récente d'hydrogène sulfuré. Après quelques heures de contact, la liqueur surnageante, traitée par le nitroprussiate, se colorait en bleu violacé. La liqueur colorée, d'abord limpide, se trouble bientôt et il s'y fait un précipité volumineux, bleu-verdâtre sale. M. A. Oppenheim avait déjà essayé dans le même sens la nicotine. L'aniline elle-même, délayée dans l'acide sulfhydrique, détermine par le nitroprussiate une légère coloration violette. Je me suis assuré que la quinine, la cinchonine et la strychnine ne contenaient aucune impureté (potasse, soude, chaux, magnésie) qui pût troubler le sens des résultats.

[1] Berzelius, *Traité de Chimie*, t. II, p. 366; traduction de Jourdan (1829).

curer du sulfure de magnésium par la voie humide consiste à délayer l'hydrate magnésique dans l'eau et à y faire passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'une quantité considérable de l'hydrate ait disparu ; on filtre la dissolution et on la fait bouillir dans une cornue. L'hydrogène sulfuré non décomposé se dégage, et il se précipite une masse blanche, mucilagineuse, qui est le sulfure magnésique. »

Selon Gmelin [1], si l'on évapore dans le vide la dissolution du sulfhydrate de sulfure de magnésium, il perd son hydrogène sulfuré, et le sulfure de magnésium se dépose ; mais si l'on fait l'évaporation à chaud, tout le soufre s'en va à l'état d'hydrogène sulfuré, et il ne reste que de la magnésie.

Enfin, d'après Berzelius et Gmelin, on obtiendrait également le sulfure de magnésium en précipitant un sel soluble de magnésie par une dissolution de sulfure de potassium.

Nous verrons que ce que l'on a pris pour du sulfure de magnésium n'en était pas ; du moins je n'ai pas réussi à me le procurer par aucun des moyens que je viens de décrire. Quoi qu'il en soit, il est au moins fort difficile d'obtenir le sulfure de magnésium ; dans tous les cas il n'est pas soluble dans l'eau sans décomposition, et une dissolution de ce composé n'est possible qu'à l'état de sulfhydrate. Par conséquent, des deux sulfures alcalino-terreux que l'on inscrit dans les Tableaux des analyses des eaux sulfurées, le second non plus ne saurait y exister sous cette forme de combinaison ; tout au plus pourrait-il y exister, comme celui de calcium, à l'état de sulfhydrate de sulfure. Je vais démontrer que le sulfhydrate de sulfure lui-même ne saurait plus y exister que représenté par les produits de sa destruction par l'eau : l'hydrogène sulfuré et l'hydrate de magnésie.

---

[1] Gmelin, *Handbuch, etc.*, t. II, p. 214-215.

Action de l'eau sur le sulfhydrate de sulfure de magnésium.

Pour me procurer une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium, j'ai traité par un excès de sulfate de magnésie une dissolution de sulfure de baryum pur et recristallisé. Le sulfate de magnésie lui-même était parfaitement purifié et préparé pour ces expériences. La dissolution filtrée a été analysée; 100 centimètres cubes contenaient :

	gr
Acide sulfhydrique....................	0,4458
Magnésie..........................	1,2832
Acide sulfurique.....................	2,0392

composés que je suppose groupés comme ceci :

	gr
Sulfhydrate de sulfure de magnésium....	0,5290
Acide sulfhydrique libre...............	0,0510
Sulfate de magnésie..................	3,0840

La dissolution se colore en pourpre violacé par le nitroprussiate; la coloration est intense et belle, mais bien plus fugace que quand il s'agit du sulfure de calcium et des sulfures alcalins. Voici le tableau de ces colorations :

Tableau XIII.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc	cc	cc	gr	
1	1	1	1,3033	Pourpre violacé, instantané.
1	20	1	0,1504	Violet pourpre, instantané.
1	30	1	0,1031	Id.
1	50	1	0,0637	Violet pourpre, presque instantané.
1	80	1	0,0404	Violet bleuâtre, lentement.
1	90	1	0,0360	Bleu violacé, très-lentement.
1	100	1	0,0325	Bleu violacé, bien plus lentement.
1	110	1	0,0296	Plus rien.

Les $0^{gr},529$ de sulfhydrate de sulfure de magnésium contenant $0^{gr},331$ de sulfure, on voit que, lorsque la dilution est telle, que le mélange contient moins de $0^{gr},0325$ de ce sulfure par litre, la coloration cesse de se produire. Dans ces conditions, le sulfhydrate de sulfure est donc totalement décomposé, et n'est plus représenté que par de l'acide sulfhydrique et de la magnésie hydratée, que le nitroprussiate ne peut plus forcer à se réunir sous forme de sulfure.

Pour une autre préparation contenant moins de sulfate de magnésie et sur 100 centimètres cubes :

Sulfure de magnésium	$0^{gr},396$
Acide sulfhydrique libre et à l'état de sulfhydrate	0,297
Sulfate de magnésie	1,032

la coloration a cessé d'apparaître pour une dilution de la liqueur comprise entre 112 et 122 centimètres cubes, c'est-à-dire dans un mélange contenant 1 centimètre cube de dissolution sulfurée, 110 ou 120 centimètres cubes d'eau et 1 centimètre cube de réactif. La limite a donc lieu lorsque la liqueur contient moins de $0^{gr},0354$ de sulfure de magnésium par litre.

J'ai déjà montré qu'un courant d'hydrogène enlève de l'hydrogène sulfuré à la dissolution du sulfhydrate de sulfure de calcium, et que, peu à peu, cela pouvait se concevoir, le sulfure subissait une décomposition totale. La magnésie hydratée étant insoluble ou très-peu soluble, les dissolutions précédentes conviennent pour la démonstration.

Action d'un courant d'hydrogène sur la dissolution du sulfhydrate de sulfure de magnésium.

Dans un certain volume de l'une des dissolutions précédentes, j'ai fait passer un courant rapide d'hydrogène bien lavé. Bientôt on constate que la dissolution, non-seulement perd de l'hydrogène sulfuré, mais qu'en même temps elle

se trouble. Pour étudier la nature du précipité avant que la décomposition devînt totale, j'ai arrêté le courant gazeux tandis que la liqueur se colorait encore par le nitroprussiate. J'ai donc filtré pour recueillir le précipité : il a été rapidement lavé à l'eau froide et examiné. Ce n'était que de l'hydrate de magnésie, sans trace de sulfure de magnésium.

L'expérience a été répétée. Le courant d'hydrogène a traversé la dissolution aussi longtemps que de l'hydrogène sulfuré était entraîné. Il fallut près de douze heures pour amener ce résultat. En ce moment, le liquide trouble a été filtré. La dissolution filtrée, parfaitement limpide et légèrement alcaline, ne se colorait pas du tout par le nitroprussiate : tout le sulfhydrate qu'elle contenait avait été détruit; le précipité ne contenait pas une trace de sulfure non plus : ce n'était que de l'hydrate de magnésie. Je note que le volume de la dissolution n'avait pas sensiblement diminué.

Je trouve ce résultat singulièrement significatif au point de vue de la démonstration que je me propose de mettre en lumière. Voici, selon moi, et d'accord avec la théorie, l'interprétation du phénomène : l'hydrogène, agissant comme un gaz inerte quelconque traversant une dissolution d'un autre gaz, se dissout ou se diffuse, et déplace un peu de l'autre gaz qui est entraîné; l'hydrogène sulfuré non combiné que la liqueur contenait se dégage d'abord, et la dissolution du sulfhydrate de sulfure devient moins stable; elle perd de son hydrogène sulfuré et il se forme un peu de sulfure :

$$SMg, SH = SH + SMg.$$

Mais le sulfure de magnésium se trouve alors dans un milieu moins concentré, dans une plus grande masse relative d'eau; il se décompose donc en sulfhydrate de sulfure et en hydrate de magnésie, l'un se dissolvant, l'autre se précipi-

tant :

$$2SMg + 2HO = SMg, SH + MgO, HO.$$

L'hydrogène continuant de passer, les mêmes phénomènes et les mêmes réactions s'accomplissent, et, de proche en proche, tout le sulfure finit par disparaître.

Il s'agissait de démontrer que, dans tous les cas le précipité qui se forme, lorsqu'on évapore les dissolutions de sulfhydrate de sulfure de magnésium, ou lorsqu'on précipite un sel de magnésie par le sulfure de potassium, n'est jamais du sulfure de maguésium, mais de la magnésie hydratée.

J'ai donc préparé une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait d'hydrate de magnésie très-pur. La plus grande partie de l'hydrate étant entrée en dissolution, la liqueur a été filtrée. Celle-ci a été soumise à l'action d'un courant d'hydrogène. Un précipité apparut, et, dès qu'il fut assez abondant, j'ai laissé reposer pendant vingt-quatre heures à l'abri de l'air. Le précipité devait être du sulfure de magnésium, s'il est vrai que le composé se sépare, même à chaud, en évaporant une dissolution de sulfhydrate de sulfure de magnésium; il a donc été recueilli sur un filtre et lavé méthodiquement avec la moindre quantité possible d'eau distillée bouillie et froide : l'eau de la première affusion se colorait en violet par le nitroprussiate, la seconde en violet plus pâle, la troisième en bleu très-pâle, la quatrième ne se colorait plus. Quant au précipité, dont la masse ne diminuait pas, c'était de l'hydrate de magnésie, absolument exempt de sulfure. Or, si ce précipité avait été du sulfure, l'eau de lavage aurait été bien plus longtemps à se colorer par le nitroprussiate; d'ailleurs, après le premier lavage, le précipité délayé dans l'eau se colorait moins par le nitroprussiate que l'eau de lavage elle-même. Enfin, le précipité lavé se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement d'hydrogène sulfuré.

La dissolution mère de cette opération, séparée de l'hydrate de magnésie par le filtre et réunie à la première eau de lavage, a été analysée :

50 centimètres cubes ont fourni :

Sulfure d'arsenic.................... 0gr,411

50 centimètres cubes ont fourni :

Pyrophosphate de magnésie........... 0gr,309

soit, pour 100 centimètres cubes de dissolution :

	gr
Acide sulfhydrique....................	0,3408
Magnésie............................	0,2262,

qui se répartissent comme ceci :

	gr
Sulfure de magnésium, MgS..........	0,3145
Acide sulfhydrique....................	0,1532

Or, pour constituer le sulfure de magnésium à l'état de sulfhydrate de sulfure, il faudrait 0gr,1876 d'acide sulfhydrique au lieu de 0gr,1532 que l'analyse constate. La dissolution constitue donc un mélange qui représente une vraie dissolution de sulfhydrate de sulfure avec un petit excès de magnésie : et ainsi se trouve confirmée et exacte l'hypothèse que je formais lorsque je supposais que l'hydrogène, dépassant le but, enlevait de l'hydrogène sulfuré au sulfhydrate, et que celui-ci finissait, de proche en proche, par se décomposer totalement.

Grâce au léger excès de magnésie que la dissolution contient, celle-ci se colore en beau pourpre et non en pourpre violacé par le nitroprussiate. J'en ai profité pour déterminer la limite à laquelle correspond, dans ce cas, la décomposition totale du sulfhydrate de sulfure par l'eau. Voici les résultats obtenus en augmentant le volume du réactif :

Tableau XIV.

SUL-FURE.	EAU.	RÉAC-TIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	gr 1,0483	Pourpre instantané intense.
1	100	3	0,0302	Bleu instantané, passant vite au violet.
1	110	3	0,0276	Bleu, lentement, puis violet foncé.
1	150	3	0,0204	Bleu, plus lentement, passant au violet.
1	230	3	0,0134	Bleu, très-lentement, puis violet pâle.
1	270	3	0,0114	Bleu très-pâle, très-lentement, puis violet bleuâtre très-fugace, visible seulement en grande masse.
1	280	3	"	Plus rien.

Si l'on délaye le mélange pourpre de 1 centimètre cube de sulfure et 3 centimètres cubes de réactif dans 280 centimètres cubes d'eau, la liqueur est bleu violacé aussi intense que le quatrième essai ci-dessus et résiste pendant plus de vingt minutes avant de disparaître. Si donc la coloration cesse de se produire, lorsque l'on ajoute le réactif après l'addition de l'eau, c'est qu'il n'y avait plus de quoi la former. Le mélange concentré de sulfure et de réactif reste pourpre, puis violet, puis bleu, pendant plus de quarante-cinq minutes.

Si l'on compare ce tableau au précédent, on remarquera que l'influence de l'excès de magnésie et celui de réactif ont eu pour effet de reculer la limite de l'altérabilité du sulfure.

Ainsi le sulfure de magnésium ne se sépare pas tandis que l'on enlève l'excès d'acide sulfhydrique par l'action d'un courant d'hydrogène; il y a plus : le composé que Berzelius a pris pour du sulfure de magnésium dans les opérations que j'ai citées, le précipité mucilagineux formé au sein de l'eau dans diverses circonstances, n'est que de l'hydrate de magnésie.

En procédant comme le recommandait l'illustre chimiste, j'ai dissous de l'hydrate de magnésie pur, et délayé dans l'eau, par l'acide sulfhydrique. La dissolution contenait $0^{gr},45$ de sulfure de magnésium par 100 centimètres cubes.

a. Une partie de cette dissolution a été soumise à l'ébullition : elle se troubla rapidement. On a mis fin à l'opération tandis qu'il se dégageait encore beaucoup d'hydrogène sulfuré. La liqueur refroidie a été filtrée : elle se colorait encore en bleu violacé par le nitroprussiate, et l'acide arsénieux en précipitait du sulfure d'arsenic. Les deux premières eaux de lavage du précipité se coloraient à peine par le nitroprussiate; la troisième ne se colorait plus. Le précipité lui-même, délayé dans l'eau, ne se colorait pas par le réactif; mais en ajoutant de l'hydrogène sulfuré au mélange, la coloration apparaissait presque aussitôt, comme lorsqu'on ajoute cet acide à l'hydrate de magnésie.

b. Une autre partie de la même dissolution a été placée dans le vide au-dessus d'un récipient contenant de la potasse caustique. L'hydrogène sulfuré se dégagea d'abord avec effervescence, comme un gaz dissous dans l'eau, et la liqueur ne tarda pas à se troubler; puis, le dégagement gazeux s'arrêtant, l'ébullition du liquide ne se reproduisit plus que lorsque le vide était fait à peu près. Le précipité ayant beaucoup augmenté, le mélange contenant encore beaucoup de sulfhydrate de sulfure, on a filtré et constaté, comme ci-dessus, que le précipité n'était que de l'hydrate de magnésie.

Enfin, le précipité qui se forme lorsqu'on ajoute du sulfure de potassium dans la dissolution d'un sel de magnésie soluble, et que l'on considère comme étant du sulfure de magnésium, n'est également que de la magnésie.

En somme, le sulfure de magnésium ne peut exister en présence de l'eau que dissous sous la forme de sulfhydrate de sulfure, et les précipités formés au sein de l'eau, que l'on a regardés comme du sulfure, n'étaient que de la ma-

gnésie imprégnée de sulfhydrate de sulfure. Les choses ne se passent-elles pas, dans ces diverses expériences, comme si, l'hydrogène sulfuré se dégageant, on augmentait successivement la masse de l'eau?

Action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de magnésie.

L'hydrocarbonate de magnésie se dissout facilement dans l'acide sulfhydrique. Il était intéressant de comparer cette dissolution avec celle du carbonate de chaux dans les mêmes conditions. J'ai donc pris de la magnésie du commerce ne contenant pas de chaux, je l'ai lavée à l'eau bouillante pour enlever les sels alcalins qu'elle pouvait contenir, et j'ai délayé la matière dans l'eau pour la traiter à saturation par l'hydrogène sulfuré. Avant que la dissolution fût totale, j'ai fermé le flacon rempli jusqu'au goulot, et je l'ai abandonné au repos pendant vingt-quatre heures. Une petite quantité de magnésie avait échappé à la dissolution. La liqueur filtrée a été analysée ; 100 centimètres cubes contenaient :

Acide sulfhydrique	0,4560
Magnésie	0,3515
Acide carbonique	0,1936

que l'on peut supposer groupés de la manière suivante :

	gr
Sulfhydrate de sulfure de magnésium, MgS,HS	0,5800
Bicarbonate de magnésie, CO^2MgO,CO^2HO	0,3234
Acide sulfhydrique libre	0,0226

La dissolution est parfaitement incolore et franchement alcaline. Le nitroprussiate la colore instantanément en pourpre violacé, mais la coloration n'est pas durable. Voici les résultats obtenus :

Tableau XV.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 1	cc 1	gr 1,2110	Pourpre violet, instantané.
1	50	1	0,0698	Violet pur, rapidement.
1	100	1	0,0356	Violet pur, moins rapidement.
1	150	1	0,0232	Violet pâle, lentement.
1	200	1	0,0180	Bleu violacé très-pâle.
1	220	1	0,0164	Bleu un peu violacé, n'apparaissant qu'après une minute, tr.-pâle et tr.-fugace.

La dissolution contenait, en sulfhydrate de sulfure, $0^{gr},3633$ de sulfure de magnésium; et en outre, en même temps qu'une notable quantité de bicarbonate de magnésie, de l'hydrogène sulfuré : ces influences réunies expliquent pourquoi la limite de l'activité du nitroprussiate semble reculée. La magnésie étant insoluble, je n'ai pas pu, comme pour les hydrates solubles, m'assurer de l'influence d'un excès de terre alcaline. Pourtant, voici un essai qui montre qu'ici encore la cessation de la coloration tient bien à la masse de l'eau, c'est-à-dire à la décomposition totale du sulfure par son action sur elle. J'ai pris 1 centimètre cube de la dissolution sulfurée et 1 centimètre cube de réactif; je les ai mêlés, et j'ai versé tout à coup le mélange dans 300 centimètres cubes d'eau, délayant ainsi le composé coloré dans une fois et demie le volume de l'avant-dernier essai du précédent tableau : la masse totale apparaît aussi colorée que l'essai où l'on n'avait employé que 100 centimètres cubes d'eau. Lorsqu'on ajoute le nitroprussiate dans la dissolution sulfureuse mère, la coloration se maintient assez longtemps sans altération; mais si le mélange coloré est étendu d'eau, la coloration disparaît d'autant plus vite

que le volume de l'eau ajoutée est plus grand. Cela tient évidemment à ce que, dans le composé coloré lui-même, le sulfure qu'il renferme se détruit. Il en est donc du sulfure de magnésium comme du sulfure de calcium; de même encore, de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le carbonate de magnésie et sur le carbonate de chaux.

IV. — Du sulfure de baryum.

Bien que l'on n'ait jamais admis l'existence du sulfure de baryum dans les eaux minérales sulfurées, je l'étudie ici; c'est surtout comme un complément utile de ce travail et à cause de l'équivalent élevé du baryum.

D'après Henri Rose, le sulfure de baryum obtenu par la réduction du sulfate de baryte se décompose, en présence de l'eau, en baryte hydratée et sulfhydrate de sulfure de baryum. D'après le même savant, on ne peut obtenir le sulfure de baryum hydraté qu'en traitant tout à coup le sulfure de baryum anhydre par la quantité d'eau exactement suffisante pour le dissoudre. On obtient alors une combinaison ayant pour formule $BaS, 6HO$. Mais si l'on traite le sulfure anhydre par une petite quantité d'eau à la fois, celle-ci ne dissout que du sulfhydrate de sulfure, tandis que de la baryte hydratée se dépose, conformément à l'équation connue :

$$2\,BaS + 2\,HO = BaS, HS + BaO, HO,$$

de telle sorte que l'on est en droit de se demander si la combinaison $BaS, 6HO$ est réellement soluble, telle quelle, dans l'eau, et si la dissolution ne représente pas, en réalité, un mélange à équivalents égaux d'hydrate de baryte et de sulfhydrate de sulfure de baryum. C'est précisément le même cas que j'ai discuté à propos du sulfure de calcium. Dans le cas actuel, l'emploi du sulfate manganeux ne saurait pas davantage fournir une solution sans réplique. Tout ce que l'analyse quantitative peut répondre, c'est ce qu'elle a répondu dans l'étude du sulfure de calcium.

J'ai donc appliqué la méthode des dilutions successives de la dissolution sulfurée. Le sulfure de baryum a été dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une dissolution totale. J'ai purifié par cristallisation le composé obtenu, et comme il existe des combinaisons cristallisées de sulfure de baryum et d'hydrate de baryte, j'ai analysé la dissolution employée dans mes essais; 100 centimètres cubes contenaient :

Hydrogène sulfuré................	0^{gr},353
Baryte...........................	1,497

quantités qui représentent :

Sulfure de baryum...............	1^{gr},653
Acide sulfhydrique..............	0,021

La dissolution se colore en pourpre magnifique par le nitroprussiate. Voici le tableau des essais :

Tableau XVI.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc	cc	cc	gr	
1	20	1	0,7514	Pourpre intense, instantané.
1	50	1	0,3179	Pourpre instantané.
1	100	1	0,1621	Pourpre faible, lent à venir.
1	120	1	0,1347	Pourpre rosé, pâle, plus lent à se manifester.
1	130	1	0,1252	Pourpre rosé faible, à peine visible.
1	140	1	0,1164	Plus rien.

Si, au dernier essai on ajoute 10 centimètres cubes d'eau de baryte, la coloration devient pourpre instantanément et plus intense que celle du second essai; pourtant, dans celui-ci, la quantié de sulfure par litre est de 0^{gr},3179, et seulement de 0^{gr},1164 dans le dernier. Comme dans tous

les autres essais précédents, s'il n'y a plus de coloration, c'est qu'il n'y a plus de sulfure, et l'addition de la baryte détermine, par sa masse, la reconstitution du sulfure nécessaire à la production de la combinaison colorée.

Comme contrôle, j'ai préparé une dissolution sulfurée en saturant par l'acide sulfhydrique un certain volume d'eau de baryte pure et ajoutant au résultat un volume d'eau de baryte égal au premier. 100 centimètres cubes de la dissolution contenaient $4^{gr},13$ de sulfure de baryum sans excès d'hydrogène sulfuré. Voici les résultats obtenus :

Tableau XVII.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 30	cc 1	gr 1,2906	Pourpre intense, instantané.
1	50	1	0,7942	Pourpre intense, instantané.
1	100	1	0,4050	Pourpre instantané.
1	200	1	0,2044	Pourpre faible, encore instantané.
1	220	1	0,1860	Pourpre très-faible, lent à venir.
1	240	1	0,1707	Pourpre violacé, tr.-faib., à peine visib.
1	260	1	0,1570	Plus rien.

Au dernier essai j'ajoute 2 centimètres cubes d'eau de baryte, et la coloration se produit aussi intense que celle du troisième essai, et instantanément.

Le sulfure de baryum se comporte exactement comme ceux de calcium et de magnésium. Pour ce dernier, il n'est pas douteux qu'il ne saurait se dissoudre qu'à l'état de sulfhydrate de sulfure, la démonstration étant rendue facile à cause de l'insolubilité de la magnésie hydratée. Le sulfure de calcium vient après; on peut encore constater la précipitation de l'hydrate de chaux. Le même fait

a aussi été vérifié par H. Rose pour le sulfure de baryum; mais, tandis que les deux autres ne peuvent réellement se dissoudre qu'à l'état de sulfhydrate, on peut, avec le baryum, obtenir une dissolution qui représente très-probablement du sulfure de baryum; pourtant, à partir d'une certaine dilution, la coloration cesse de se produire. Voyons maintenant si ces résultats sont applicables aux sulfures alcalins.

V. — Du sulfure de sodium.

Je rappellerai seulement, de l'histoire de ce composé, que, d'après M. Guéranger, le sulfhydrate de sulfure de sodium perd son hydrogène sulfuré à l'ébullition et se transforme en sulfure (1).

La dissolution que j'ai employée dans mes essais, préparée par voie humide, contenait, par centimètre cube, $0^{gr},00923$ de sulfure de sodium, sans excès d'hydrogène sulfuré. Voici les résultats obtenus :

Tableau XVIII.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 25	cc 1	gr 0,3418	Pourpre intense.
1	50	1	0,1775	Pourpre instantané.
1	75	1	0,1200	Pourpre rosé, instantané.
1	100	1	0,0905	Rose plus faible.
1	125	1	0,0727	Rose à peine visible.
1	150	1	0,0607	Rose à peine visible après qq. secondes.
1	170	1	0,0536	Plus rien.

Lorsqu'une dissolution contient donc moins de $0^{gr},6$ de

(1) Gmelin, *loc. cit.*, t. II, p. 922.

sulfure de sodium par litre, le réactif est impuissant à le manifester. Mais si, en même temps qu'on augmente la masse de l'eau, on ajoute de la soude au mélange, on peut énormément reculer la sensibilité du réactif, ou, pour parler plus exactement, la résistance du sulfure de sodium à la destruction. Supposons donc que l'on continue les essais précédents avec la même dissolution initiale de sulfure de sodium; mais en ajoutant chaque fois un peu plus de dissolution de soude caustique pure, on trouvera :

Tableau XIX.

SULFURE.	EAU et soude.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 400	cc 1	gr 0,02296	Pourpre intense, instantané.
1	600	1	0,01533	Rose très-sensible.
1	900	1	0,01023	Rose sensible.
1	1200	1	0,00768	Rose encore facilement visible.
1	1500	1	0,00614	Rose très-pâle et lentement.
1	1800	1	0,00512	Rose, apparaissant très-lentement, visible à peine.

Dans ces conditions particulières, le sulfure de sodium peut donc encore être manifesté dans une dissolution qui n'en contient plus que $0^{gr},00512$ par litre. L'inaltérabilité est donc reculée jusqu'à rendre sensible $0^{gr},00000512$ de sulfure de sodium; mais alors il faut que les liqueurs contiennent plus de cent fois autant de soude que n'en contenait le sulfure employé dans l'essai.

A ces résultats il faut joindre ceux qui sont déjà consignés plus haut, pages 215, 217, Tableaux IV et V, concernant l'action comparée du réactif sur le sulfure de sodium et sur son sulfhydrate, ainsi que l'influence de la concentration du réactif. Avant d'étudier les deux autres sulfures

alcalins, il faut, ainsi que je l'ai fait pour le sulfure de calcium, déterminer également l'influence d'un autre élément sur le phénomène : la chaleur.

De l'influence de la chaleur sur l'altérabilité du sulfure de sodium par l'eau.

Notons qne M. Guéranger a démontré que la dissolution aqueuse du sulfure de sodium sulfhydraté dégage de l'hydrogène sulfuré par l'action de la chaleur, et que, par conséquent, ce sel se décompose facilement en acide snlfhydrique et sulfure de sodium.

Tous les essais précédents ont été faits à des températures comprises entre 20 et 28 degrés.

La dissolution du sulfure de sodium employée dans les essais suivants contenait 0gr,0091 de ce sulfure par centimètre cube. Voici les résultats comparés :

Tableau XX.

SULFURE.	EAU et température	RÉACTIF.	COLORATIONSS.
cc 1	cc 80 à 25°	cc 2,5	Pourpre instantané, puis violet persistant.
	à 63	2,5	Pourpre bleu, pâle, disparaissant presque aussitôt.
1	120 à 25	2,5	Violet, lentement et persistant.
	à 63	2,5	Plus rien.

La dernière dissolution contenait 0gr,074 de sulfure par litre; à 25 degrés, la coloration reste longtemps visible; à 63 degrés, elle n'apparaît point. Et que l'on ne dise pas que la nullité d'action tient à la plus rapide décomposition de la combinaison colorée par la chaleur; car si, au lieu de verser d'abord le sulfure dans l'eau et ensuite le réactif (comme le supposent toutes les expériences précédentes),

on fait l'inverse, c'est-à-dire si l'on ajoute la dissolution mère dans l'eau contenant déjà le réactif, la coloration, pourpre ou violette, se produit et persiste plus ou moins longtemps. Et ceci est général : toutes les fois que l'on verse le sulfure concentré dans le réactif étendu, la coloration est bien plus intense que si l'on verse le réactif concentré dans le sulfure étendu. Cela se conçoit d'après la théorie que j'expose : le sulfure concentré arrive dans le réactif et forme la combinaison colorée avant d'avoir subi l'influence de toute la masse de l'eau : or, dans le composé coloré déjà formé, le sulfure résiste bien mieux à l'altération par l'eau, soit froide, soit chaude.

La chaleur augmente donc la rapidité de la double décomposition du sulfure et de l'eau, et si j'ai insisté spécialement sur les sulfures de calcium et de sodium, c'est parce que ces composés sont généralement admis sans contestation par quelques chimistes dans les eaux sulfurées, même thermales. Mais il en est des autres sulfures que j'ai étudiés, comme du sulfure de sodium.

VI. — Du sulfure d'ammonium.

Ce composé n'a pas été inscrit au nombre des principes constituants des eaux minérales, mais au point de vue des études présentes, il était intéressant de l'examiner. La dissolution a été préparée par voie humide, en suivant le procédé connu. Chaque centimètre cube contenait $0^{gr},0176$ de sulfure d'ammonium. Cette dissolution se colorait en poupre intense par le réactif. Voici les résultats des essais :

Tableau XXI.

SULFURE.	EAU.	RÉACTIF.	SULFURE par litre.	COLORATIONS.
cc 1	cc 40	cc 1	gr 0,419	Violet, instantané.
1	100	1	0,173	Bleu presque instantané, puis violet.
1	150	1	0,116	Bleu, lentement, puis violet.
1	200	1	0,087	Bleu, lentement, puis violet bleuâtre.
1	300	1	0,058	Bleu, plus lentement, puis violet bleu pâle.
1	400	1	0,044	Bleu, plus lentement, et ensuite bleu violet pâle.
1	500	1	0,035	Bleu très-pâle, après très-longtemps.
1	550	1	0,031	Plus rien.

Le sulfure d'ammonium se comporte d'une façon assez particulière. Il paraît plus facilement décomposable par l'eau que les sulfures précédents, si l'on a égard à son équivalent.

VII. — Du sulfure de potassium.

J'ai déjà donné les résultats que l'on obtient avec le sulfure de potassium, pages 212, 213, 214, Tableaux I, II, III. Je rappellerai seulement les expériences du Tableau II. Toute coloration cesse de se manifester pour 1 centimètre cube de dissolution sulfurée contenant $0^{gr},01597$ de sulfure de potassium, 250 centimètres cubes d'eau, et 2 centimètres cubes de réactif; après une minute, aucune coloration ne s'étant développée, il s'agissait de savoir si les éléments capables de produire le composé coloré existaient encore dans le mélange. Après cette minute d'attente, j'ai ajouté à la liqueur 200 nouveaux centimètres cubes d'eau, mais additionnés de 1 centimètre cube de dissolution de potasse au dixième : aussitôt se développa une coloration pourpre-rosée aussi

intense que dans l'essai où l'on n'avait ajouté que 180 centimètres d'eau au même volume de dissolution sulfurée mère. Je répète cet essai en le variant : à 1 centimètre cube de sulfure j'ajoute successivement 300 centimètres cubes d'eau et 3 centimètres cubes de réactif; j'attends une minute, aucune coloration n'apparaît; j'ajoute alors 2 centimètres cubes de potasse au dixième dans 300 centimètres cubes d'eau, et je verse cette dissolution alcaline étendue dans le mélange qui ne s'était pas coloré : aussitôt paraît une coloration pourpre, plus intense que pour l'essai correspondant, où le sulfure n'avait été additionné que de 100 centimètres cubes d'eau, et, tandis que la coloration de ce dernier mélange s'altéra rapidement, celle-là persista pendant plus de trente minutes. Ces essais avaient leur utilité, car on pouvait dire que si aucune coloration n'apparaissait, c'était que la combinaison colorée était aussi rapidement détruite que formée, et que l'état de grande dilution empêchait de voir les colorations des produits de sa décomposition. On le voit, les éléments du sulfure et ceux du nitroprussiate peuvent se trouver en présence sans réagir.

Il n'y a donc pas de doute : dans une dissolution très-étendue, le sulfure et l'eau réagissent, et les éléments du sulfure décomposé et le nitroprussiate peuvent coexister; les choses se passent comme si la dissolution contenait, séparés et non confondus, de l'hydrogène sulfuré libre, de la potasse caustique libre et du nitroprussiate libre aussi. D'ailleurs, j'ai vérifié que, si l'on étend d'eau une liqueur où la coloration s'est développée, on peut largement apercevoir cette coloration, affaiblie sans doute, pour une dilution où le sulfure et le nitroprussiate ne produisent plus aucun phénomène apparent.

Il me semble maintenant que la conclusion est forcée; l'eau en grande masse, par l'effet de sa nature d'acide, tendant à saturer un oxyde, détruit le sulfure de potassium lui-même comme les autres sulfures ou sulfhydrates de sul-

fures solubles, de manière qu'à un moment donné la dissolution ne contient plus que de la potasse hydratée et de l'hydrogène sulfuré libres. Il y a plus : si le nitroprussiate est capable de provoquer, par affinité prédisposante, dans certaines dissolutions, la formation de la combinaison colorée, il ne le peut plus dans des liqueurs trop étendues ; dans ce dernier cas, l'hydrogène sulfuré, l'alcali et le nitroprussiate résistent pendant quelque temps en présence les uns des autres : la preuve de cette coexistence sans altération, c'est qu'une addition de potasse provoque encore dans ces conditions, par son affinité, la reconstitution du sulfure, manifestée par l'apparition de la coloration.

VIII. — Analogies.

Je sens bien que les conclusions de ce long travail ne seront pas acceptées de prime abord par tous les chimistes ; car enfin il peut paraître étrange qu'une base et un acide puissent coexister, dans une dissolution, sans réagir, sans se combiner. Il faut donc trouver des analogies et appuyer ces résultats sur d'autres résultats analogues.

Et d'abord, la transformation des sulfures en sulfhydrates de sulfures et en hydrates d'oxydes, n'a-t-elle pas pour analogue la décomposition des sels de bismuth, d'antimoine, de mercure par l'eau, en sels basiques qui se précipitent et en sels acides ou mêmes acides libres qui restent en dissolution? Il y a quelques années, j'ai fait voir que le perchlorure de fer pur était décomposé par l'eau en oxychlorure de fer très-basique et en acide chlorhydrique ([1]). Lorsqu'on évapore ce même chlorure de fer, celui d'aluminium et même celui de magnésium dissous dans l'eau, ne se dégage-t-il pas de l'acide chlorhydrique?

On accordera peut-être que les choses peuvent, à la ri-

([1]) *Mémoire sur quelques oxychlorures nouveaux*, etc. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. t. LVII, p. 296).

gueur, se passer ainsi pour les sulfures de calcium, de baryum, de magnésium, à cause de l'insolubilité ou de la moindre solubilité de l'hydrate formé. Mais on répugnera à admettre une semblable décomposition lorsque, ainsi que cela arrive pour les sulfures de potassium, de sodium et d'ammonium, tous les éléments que je suppose séparés se trouvent nécessairement ensemble dans la dissolution. On répugnera surtout à admettre la décomposition totale d'un sulfure en oxyde hydraté et en hydrogène sulfuré. Pourtant ces exemples de totales décompositions sont-ils sans analogues, même lorsqu'il s'agit de sels de potasse et de soude dont l'acide est soluble, dont, par conséquent, base et acide, tout reste en dissolution après la décomposition ?

Voici un exemple que je livre aux méditations de ceux qui seraient tentés de me contredire.

Assurément, le borate et le biborate de soude sont des sels dont l'acide et la base ont une affinité suffisante en même temps qu'une assez grande solubilité. Or, M. Henri Rose a insisté sur la décomposition que subit le borate de soude, ou celui de potasse, ou le biborate de soude, lorsqu'on les traite par une quantité d'eau suffisamment grande. Pour ce chimiste si exact, le borax ou biborate de soude se décompose dans ces conditions en acide borique et en soude, c'est-à-dire, plus exactement, en borate d'eau et en hydrate de soude, conformément à l'équation suivante :

$$NaO\,(BoO^3)^2\,10\,HO + n\,HO$$
$$= NaO\,HO + 2\,BoO^3\,3\,HO + (n + 3)\,HO,$$

et voici le genre de démonstration qu'il donne de cette supposition.

Si l'on traite une dissolution concentrée de borax par une dissolution également concentrée de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc de borate d'oxyde d'argent :

$$NaO\,(BoO^3)^2\,10\,HO + NO^5\,AgO$$
$$= AgO\,BoO^3 + NaO, NO^5 + BoO^3\,3\,HO + 7\,HO,$$

et les choses se passent encore ainsi, que l'on verse le nitrate d'argent dans le borax ou, inversement, le borax dans le nitrate d'argent.

Mais si, auparavant, on étend la dissolution concentrée de borax de trente à quarante fois son volume d'eau, le nitrate d'argent n'y produit plus de précipité blanc, mais un précipité brun qui reste longtemps en suspension et qu'une plus grande quantité d'eau ne redissout pas. Le précipité brun n'est que de l'oxyde d'argent ne contenant pas une trace d'acide borique. Les choses se sont donc passées comme le suppose la première équation ci-dessus :

$$\begin{aligned} & NaO(BoO^3)^2 10HO + nHO + NO^5AgO \\ & = NaOHO + 2BoO^3 3HO + AgONO^5 + (n+3)HO \\ & = AgOHO + 2BoO^3 3HO + NaONO^5 + (n+3)HO. \end{aligned}$$

Si la quantité d'eau ajoutée était plus grande, si, par exemple, on versait une dissolution très-étendue de nitrate d'argent dans celle également étendue de borax, il ne se formerait plus de précipité du tout, parce que l'oxyde d'argent lui-même se dissoudrait; on aurait, dans la même dissolution, de l'acide borique, de l'oxyde d'argent et du nitrate de soude qui ne réagiraient point les uns sur les autres; mais, par la concentration de la liqueur, l'oxyde d'argent se séparerait, n'entraînant aucune trace d'acide borique.

Si, au lieu de borax, on emploie le borate neutre de soude, on trouve que la dissolution étendue se comporte exactement de la même manière; il ne se précipite que de l'oxyde d'argent :

$$NaOBoO^3 + naq = NaOHO + BoO^3, 3HO + (n-4)HO.$$

Si la dissolution du borate neutre était concentrée, on obtiendrait un précipité de borate d'argent souillé d'un peu d'oxyde d'argent.

Et que l'on ne croie pas que c'est le borate d'argent déjà formé que l'eau décompose; non, car M. Henri Rose a par-

faitement démontré que le borate d'argent se dissolvait intégralement dans l'eau sans jamais déposer de l'oxyde d'argent. Ainsi, lorsque le précipité blanc de borate d'argent a été formé dans la dissolution concentrée de borax, il se dissout, sans résidu, par l'addition de 30 à 40 fois autant d'eau que la dissolution en contenait.

Je cite textuellement l'interprétation que M. Rose a donnée du phénomène :

« En étendant de beaucoup d'eau une dissolution de borax, la liqueur réagit donc comme une dissolution étendue d'hydrate de soude, et l'acide borique ne semble plus, dans la dissolution étendue, être combiné avec la soude; la grande masse de l'eau, agissant ici à son tour comme un acide, a donc déplacé l'acide borique de sa combinaison avec l'alcali [1]. »

On pourrait citer d'autres exemples : celui-ci suffit à démontrer que ces sortes de décompositions (qu'il ne faut pas confondre avec les phénomènes de dissociation, car au fond il s'agit là de doubles décompositions chimiques dans le sens propre de l'expression) ne sont pas impossibles entre composés fixes, et par conséquent bien plus possibles lorsque l'un des termes de la double décomposition est volatil. Le biborate de soude se décompose donc comme les sulfhydrates de sulfures, le borate comme les sulfures.

Est-il, d'ailleurs, nécessaire de rappeler que les sulfures solubles sont des combinaisons absolument dépourvues de volatilité? Si, donc, l'eau n'exerçait point, par l'influence

---

[1] H. Rose, *Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie*, t. I, p. 617. —D'après le même savant (*Ibid.*, p. 597), le silicate de soude en dissolution concentrée, traité par le nitrate d'argent, aussi en dissolution concentrée, donne un précipité jaune de silicate d'argent, lequel est soluble dans une très-grande quantité d'eau. Si, au contraire, la dissolution du silicate est très-étendue, le nitrate d'argent n'y occasionne qu'un précipité brun. Le silicate de soude est donc décomposé par l'eau, comme le borate; il n'est donc pas permis d'inscrire des borates ou des silicates dans les eaux minérales.

de sa masse, d'action décomposante sur eux, comment concevrait-on que les dissolutions suffisamment étendues de sulfure de calcium, de sulfure de magnésium, se désulfurent en perdant de l'hydrogène sulfuré dans le vide ou dans un courant d'hydrogène? Si cette désulfuration a lieu dans ces circonstances, c'est qu'en vérité la double décomposition préalable qu'elle suppose a également lieu, car on ne peut accorder d'action chimique ni au vide, ni à l'hydrogène. D'un autre côté, cette double décomposition n'est pas également facile pour tous les sulfures : en effet la désulfuration par dégagement d'hydrogène sulfuré est plus facile pour le sulfure de magnésium que pour le sulfure de calcium, et pour ce dernier que pour le sulfure de sodium : faits qui sont parfaitement d'accord avec la théorie.

De plus, si nous remarquons que le nitroprussiate de soude paraît former avec ces divers sulfures des combinaisons colorées définies, il est évident que la coloration devait être en rapport avec l'équivalent du sulfure; par conséquent la limite pour laquelle la coloration devait cesser de se produire ne devait pas avoir lieu pour les mêmes poids des divers sulfures essayés; et, en effet, si l'on se reporte aux tableaux on verra que, toutes circonstances égales, la coloration a cessé de se produire pour un poids de sulfure de baryum plus grand que pour le sulfure de potassium, de sodium, de calcium, etc.

Voici un tableau qui rendra claire ma pensée :

	Quantités de sulfures par litre de dissolution au moment où la coloration a cessé de se produire.			Équivalents des sulfures.
	gr	gr	gr	gr
Sulfure de magnésium.	0,011	0,016	0,0296	28,5
» d'ammonium...	0,031	»	»	34,0
» de calcium....	0,0151	0,0287	0,0495	36,0
» de sodium....	0,047	0,054	»	39,0
» de potassium..	0,061	0,063	»	55,1
» de baryum....	0,1164	0,1570	»	84,5

Je n'accorde pas à ces nombres plus de valeur que n'en comporte leur exactitude. Je sais bien qu'une méthode fondée exclusivement sur l'apparition d'une coloration ou sur un changement de teinte, ne vaudra jamais la méthode des pesées ou celle des déterminations volumétriques. Ces relations, je ne les cherchais point, elles se sont imposées à moi par l'observation; voilà pourquoi elles ne me paraissent pas être le résultat d'une simple coïncidence, et telles qu'elles ont été obtenues je les trouve capables de fortifier mon opinion concernant la décomposition des sulfures par des masses croissantes d'eau et ma confiance dans la précision suffisamment grande de mes déterminations : en somme, les nombres-limites sont à peu près comme des équivalents des sulfures.

IX. — Application des résultats précédents aux eaux minérales sulfurées.

La plupart des eaux minérales sulfurées contiennent des carbonates alcalins ou alcalinoterreux et plus rarement du phosphate de chaux. Sans doute, le carbonate de chaux, celui de magnésie et à plus forte raison ceux de potasse et de soude sont attaqués par l'hydrogène sulfuré et forment des sulfures dont la présence est attestée par le nitroprussiate de soude. Mais a-t-on le droit d'affirmer, dans tous les cas, qu'un sulfure ou un sulfhydrate se produira? Oui, si les liqueurs contiennent une assez grande quantité de ces carbonates; non, si elles en contiennent trop peu. C'est ce qui ressort des anciennes expériences de M. A. Oppenheim. Ce chimiste ayant dissous une partie de carbonate de soude dans 20 000 parties d'eau, constata qu'après l'addition d'un peu d'hydrogène sulfuré, le nitroprussiate développait dans la dissolution une coloration si intense, qu'on pouvait encore l'apercevoir en étendant la dissolution d'un triple volume d'eau; mais, que si l'on dissolvait d'avance une partie de carbonate de soude dans 40 000 par-

ties d'eau, la coloration n'était plus visible avec certitude. Il a constaté en outre que si l'on délaye une partie de carbonate de chaux dans 20 000 parties d'eau, que l'on ajoute l'hydrogène sulfuré et ensuite le nitroprussiate, la coloration se distinguait facilement. Si nous admettons que, dans ces expériences, la soude et la chaux des carbonates soient totalement transformées en sulfure, nous trouvons que dans la dilution au $\frac{1}{20000}$, la coloration a lieu pour $0^{gr},0368$ de sulfure de sodium par litre; que dans celle au $\frac{1}{40000}$, la coloration n'a pas lieu; que, par conséquent, dans ce cas, la dilution répondant à $0^{gr},0184$ du même sulfure par litre, si la coloration ne se développe pas, les choses se passent comme si le sulfure ne s'était pas formé; que dans le cas du carbonate de chaux, la coloration apparaît encore pour une liqueur qui contiendrait $0^{gr},036$ de sulfure de calcium par litre; et, je le répète, cela signifie que, lorsque dans une eau sulfurée il y a moins de $0^{gr},036$ de sulfure de calcium, c'est comme s'il n'y existait plus. Malheureusement, M. Oppenheim n'a pas dit si la coloration était instantanée ou non. Il convient de se rappeler, en effet, que la réaction est toujours instantanée, pourpre, violette ou bleue, tant que le sulfure existe intact. Si elle n'est plus instantanée, c'est que la formation du sulfure est provoquée par le réactif; enfin, si elle ne se produit plus, c'est que la masse de l'eau, par suite son action décomposante, est trop grande, pour que le nitroprussiate puisse provoquer la formation des sulfures ([1]).

Lorsque j'ai entrepris cette étude, je n'avais en vue que les eaux dites *sulfurées calciques;* l'ordre des idées m'amena à m'occuper également des eaux dites *sulfurées sodiques.*

([1]) On peut se servir de cette réaction pour s'assurer qu'il existe des carbonates alcalins ou alcalinoterreux dans les eaux potables. Il suffit d'ajouter à l'eau que l'on veut examiner un peu d'hydrogène sulfuré et ensuite le nitroprussiate; une coloration bleue plus ou moins intense apparaît lentement, pourvu que la quantité du carbonate soit telle, qu'il puisse se

Voyons donc quelle est la manière d'agir d'eaux bien caractérisées de ces deux ordres en présence du nitroprussiate.

Eau sulfurée des Fumades.

La source *Étienne* des Fumades contient (*voir* page 205) près de 1 décigramme d'acide sulfhydrique; elle contient en même temps des bicarbonates de chaux ou de magnésie, plus qu'il n'en faut pour transformer tout l'hydrogène sulfuré en sulfhydrate de sulfure ou même en sulfure. Pourtant cette eau ne se colore pas instantanément par le nitroprussiate de soude. Rien ne se manifeste d'abord, mais après quelques secondes une coloration bleue apparaît. Or, si avec M. Henry on admettait que cet hydrogène sulfuré existe à l'état de sulfure dans cette eau, comme dans la source Delbos supérieure de la même station, la coloration devrait être instantanée. Le tableau de l'analyse de M. Henry porte $0^{gr},129$ de sulfure de calcium et $0^{gr},023$ d'acide sulfhydrique libre par litre d'eau minérale, en même temps que des bicarbonates de chaux et de magnésie; et d'après le Tableau XII de la page 240, une eau contenant en même temps que de l'acide sulfhydrique libre et des bicarbonates alcalinoterreux, $0^{gr},129$ de sulfure de calcium se colorerait instantanément en violet intense. La coloration serait encore violette et instantanée pour une quantité de sulfure bien moindre. L'analyse, arrangée méthodiquement, de l'eau de la source *Étienne* (*voir* page 205) donne, les autres éléments étant groupés:

	gr
Acide sulfhydrique	0,0973
Bicarbonate de magnésie. . .	0,5472
Acide carbonique en excès. . .	0,0359

---

former au moins $0^{gr},03$ à $0^{gr},05$ de sulfure de calcium ou une quantité équivalente d'un sulfure correspondant; dans le cas où la quantité des carbonates est supérieure à cette quantité, la coloration peut être violette ou purpurine. Dans les eaux des fontaines de Montpellier, l'addition successive de l'hydrogène sulfuré et du nitroprussiate provoque la coloration bleue.

Si l'hydrogène sulfuré agissait sur le carbonate de magnésie, il ne pourrait réellement se former que du sulfhydrate de sulfure de magnésium, puisqu'il est démontré que le sulfure de magnésium ne peut pas se dissoudre autrement. Or, voici, dans cette hypothèse, comment le calcul répartit l'acide sulfhydrique, le bicarbonate de magnésie et l'acide carbonique :

Sulfhydrate de sulfure de magnésium....	gr 0,1305
Bicarbonate de magnésie..............	0,3626
Acide carbonique libre................	0,1259

et ce mélange, délayé dans 1000 centimètres cubes d'eau, devrait y exister sans réagir, c'est-à-dire sans que l'acide carbonique s'attaquât au sulfhydrate de sulfure; mais, admettant que l'acide carbonique reste inactif, nous trouvons que les $0^{gr},1305$ de sulfhydrate de sulfure contiennent $0^{gr},0817$ de sulfure de magnésium ; or une eau qui contiendrait cette quantité de sulfure de magnésium par litre (*voir* Tableaux XIII, XIV, XV) se colorerait instantanément en pourpre violacé. L'eau des Fumades ne se colore pas instantanément : donc le sulfure n'y préexiste point, l'hypothèse que je viens de faire n'est pas admissible, et la coloration bleue qui apparaît lentement est due à la formation du sulfure provoquée par l'affinité prédisposante du nitroprussiate.

Discutons encore d'autres analyses, et voyons ce qui arrivera pour quelques-unes des eaux dites *sulfurées calciques*, lorsqu'on les soumettra à l'action du nitroprussiate.

D'après M. Bunsen, les eaux de Nenndorff contiennent du sulfure de calcium, de l'hydrogène sulfuré libre, du carbonate de chaux et de l'acide carbonique, dans les rapports suivants, indépendammet des autres éléments (sulfates, chlorures) que je néglige :

	I.	II.
	gr	gr
Sulfure de calcium........	0,068	0,016
Carbonate de chaux.......	0,419	0,439
Hydrogène sulfuré........	0,0643	0,024
Acide carbonique.........	0,3402	0,577

Si l'on considère la source I (Trinckquelle), on trouve que le sulfure de calcium y est exprimé par un nombre-limite; cette eau pourrait donc colorer instantanément par le nitroprussiate. Mais en considérant la masse d'acide carbonique libre que l'analyse indique, je suis tenté de croire que la coloration ne serait pas instantanée. Quant à la source II (Badequelle), elle serait certainement dans le cas de l'eau des Fumades, et je n'y aurais pas inscrit de sulfure.

Dans les eaux sulfurées d'Enghien, MM. de Puisaye et Leconte n'inscrivent que l'hydrogène sulfuré libre. Négligeons les sulfates, chlorures, etc., pour ne considérer que les carbonates, en regard de l'acide sulfhydrique et de l'acide carbonique :

	Source Deyeux.	Source de la Pêcherie.
	gr	gr
Carbonate de potasse.....	»	0,01675
» de soude......	»	0,06775
» de chaux.....	0,18111	0,29777
» de magnésie...	0,05820	0,08723
Acide sulfhydrique......	0,02941	0,04628
» carbonique........	0,11768	0,18154

Pour la source Deyeux, cela ne saurait pas faire de doute, puisqu'en supposant tout l'acide sulfhydrique transformé en sulfure de calcium, on n'en obtient que 0^{gr},062, nombre déjà inférieur à la limite pour laquelle la coloration n'est plus instantanée; si l'on considère de plus l'influence de l'acide carbonique qui tendrait à décomposer le sulfure, j'estime que les choses se passeraient comme pour l'eau des Fumades.

Mais si l'on considère la source de la Pêcherie, qui contient du carbonate de potasse, du carbonate de soude et une plus forte proportion de carbonate de chaux et de magnésie, qui la rendent fortement alcaline, les choses pourraient se passer autrement. Supposons tout l'hydrogène sulfuré transformé en sulfures de potassium, de sodium et de calcium, par tout le carbonate de potasse, de soude et une partie du carbonate de chaux, on aura :

Sulfure	de potassium...	0,0134 gr
»	de sodium.....	0,0500
»	de calcium	0,0224

et comme la quantité d'acide carbonique est petite, elle transformera le carbonate de chaux excédant en bicarbonate, de même que celui de magnésie, et la somme des sulfures étant à la limite où la coloration est encore instantanée par le nitroprussiate, on devra trouver que le réactif les colore en effet instantanément en pourpre violacé, ou en violet, que par suite l'eau de la Pêcherie contient effectivement des sulfures tout formés.

Il m'a été donné de confirmer l'exactitude des vues théoriques qui découlent de ce travail, sur des eaux considérées comme sulfurées sodiques, c'est-à-dire comme contenant du sulfure de sodium. J'ai examiné, aux sources, les eaux sulfurées d'Amélie-les-Bains et des Eaux-Bonnes. Elles ne contiennent point de sulfure de sodium actuellement formé.

Eaux d'Amélie-les-Bains.

Voici les analyses des sources que j'ai examinées :

	Manjolet (1).	Fanny (2).	Grand Escaldadou (3).
	gr	gr	gr
Sulfure de sodium	0,0108	0,0114	0,012
Carbonate de soude...	0,1347	0,1236	0,071
» de potasse..	0,0063	0,0062	0,010
Sulfate de soude......	0,0464	0,0413	0,049
Chlorure de sodium...	0,0390	0,0390	0,044
Silicate de soude......	0,0883	0,0861	0,118
Carbonate de fer.....	0,0006	0,0005	0,004
» de chaux..	0,0031	0,0028	traces
» de lithine..	traces	traces	»
Phosphates.........	traces	traces	»
Azote..............	13cc	15cc,9	»

La température de la source Manjolet est à 40 degrés, celle de la source Fanny à 70 degrés, celle du Grand Escaldadou à 62°,5. Il était nécessaire de connaître cet élément d'appréciation, puisque la chaleur augmente l'action décomposante de l'eau.

Une dissolution qui contiendrait moins de 0gr,06 de sulfure de sodium par litre ne serait plus colorée par le nitroprussiate; mais si la même dissolution est très-alcaline, la coloration pourrait se produire pour des quantités moindres de sulfure. Or les analyses m'apprenaient que ces eaux ne pouvaient être réputées très-alcalines, et par suite que le réactif des sulfures n'y indiquerait pas la présence de ces composés.

Source du Manjolet. — Le réactif ne la colore pas, même au bout d'une ou deux minutes. Si on la fait refroi-

(1) M. Debray.
(2) M. Debray.
(3) M. Poggiale.

dir en un vase bien clos, jusqu'à 20 degrés, elle ne se colore pas davantage; mais si l'on y ajoute d'abord quelques gouttes de potasse caustique avant ou après avoir été refroidie, la coloration devient pourpre rosée instantanée par l'addition du nitroprussiate. La coloration apparaît également, mais moins nette, si l'on n'ajoute la potasse qu'après le réactif.

Source Fanny et source du Grand Escaldadou. — Ces sources sont hyperthermales. Si le réactif ne colore pas celle du Manjolet, il devait *à fortiori* ne pas colorer celles-ci. En effet, l'addition du réactif n'y provoque aucune coloration significative. Mais, ce qui est très-intéressant, la coloration n'apparaît pas non plus si l'on ajoute un peu de potasse dans l'eau chaude avant d'y ajouter le réactif. L'eau minérale refroidie en vase clos, à 25 degrés, ne se colore pas davantage, même après une ou deux minutes; mais si l'on ajoute un peu de potasse, la coloration apparaît aussitôt, violette ou purpurine, faible et fugace. L'eau additionnée de potasse et refroidie en vase clos se colore instantanément et vivement en pourpre, qui ne disparaît que lentement. J'ai rempli un flacon d'eau additionnée de potasse, j'ai bien bouché, et un mois après la coloration n'a plus apparu par l'addition du réactif : l'eau était désulfurée.

Eaux-Bonnes.

Le 28 septembre 1868, j'ai examiné les eaux de trois sources, aux sources mêmes.

Source Vieille ou de la Buvette. — Sa température est de 33 degrés environ. Le réactif n'y produit d'abord aucune coloration; mais peu à peu une coloration bleue et violette se manifeste. Si on la refroidit à 20 degrés, elle se colore, au bout de dix à douze secondes, en bleu et en violet fugace. Mais si, dans l'eau refroidie ou à sa température propre, on ajoute un peu de potasse, la coloration pourpre

apparait instantanément, et elle ne disparaît que lentement.

Source Froide. — Sa température est d'environ 12 degrés. Le réactif ne détermine un commencement de coloration bleue très-pâle qu'après quinze à vingt secondes d'attente; entre quarante et cinquante secondes la coloration est bleue franche. Si l'on ajoute à l'eau quelques gouttes de dissolution de potasse, et ensuite le réactif, la coloration se produit instantanément pourpre et intense.

Source d'Ortech. — Température, environ 23 degrés. Le réactif ne commence à la colorer en bleu qu'au bout de douze à quinze secondes, puis la coloration passe au violet fugace. Après l'addition de la potasse, le réactif y détermine aussitôt une coloration pourpre intense et persistante.

L'*eau de la Buvette*, additionnée de potasse et conservée en vase clos, se colorait encore instantanément par le nitroprussiate un mois après.

J'ai donné, p. 204, l'analyse de l'eau de la *source de la Buvette*. Cette analyse montre que les choses devaient se passer comme je l'ai constaté et conformément à mes déterminations de laboratoire.

Je n'hésite pas à conclure que les eaux d'Amélie et celles des Eaux-Bonnes ne contiennent point de sulfure de sodium ni d'autre sulfure actuellement formé; *ces eaux doivent être considérées comme contenant de la soude caustique libre et de l'hydrogène sulfuré également libre.* Ce sera aux médecins à voir quel parti ils pourront tirer de cette nouvelle interprétation, qui me paraît expliquer l'activité extraordinaire de ces eaux bien mieux que la trace de sulfure qu'on y a admise jusqu'ici.

Il en serait encore de même de l'eau du *Kaisersbrunnen*, à Aix-la-Chapelle, dont l'analyse a été faite par M. Liebig. Le grand chimiste y a trouvé, indépendamment des sulfates, chlorures, bromures et iodures, pour 1000 centimètres cubes :

Sulfure de sodium.............	0,0095
Carbonate de soude............	0,6504
» de chaux...........	0,1585
» de magnésie.........	0,0515

Elle contient donc moins d'un centigramme de sulfure de sodium par litre, mais en même temps une assez grande quantité de carbonate de soude : il pourrait se faire que cette alcalinité conservât le sulfure et que le réactif la colorât instantanément; mais sa température est de 55 degrés : il pourrait se faire, d'autre part, que cette circonstance et l'acide carbonique qui se dégage sans cesse de la source entraînant de l'hydrogène sulfuré fussent des causes permanentes de désulfuration. Pour ma part, je n'aurais inscrit dans l'analyse que de l'hydrogène sulfuré.

Il en serait autrement des eaux d'Harrowgate, qui ont été analysées par M. Hofmann, du moins pour les sources du *Vieux puits de soufre* et *Montpellier fort,* où l'auteur inscrit $0^{gr},1702$ et $0^{gr},1585$ de sulfure de sodium.

En résumé donc, il conviendra désormais, avant de grouper systématiquement les éléments fournis par l'analyse des eaux sulfurées, de s'assurer, par le nitroprussiate, de l'état réel du soufre dans ces eaux. Dans tous les cas, il n'est plus permis d'inscrire le sulfure de calcium et celui de magnésium, dans les analyses des eaux sulfurées, autrement que sous forme de sulfhydrates de sulfures.

Dans un prochain travail, je rapporterai des expériences et des faits géologiques qui expliquent la formation de certaines eaux sulfurées par une cause qui n'a pu être soupçonnée jusqu'ici : le rôle des microzymas géologiques.

RECHERCHES CHIMIQUES ET CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LES CYANOFERRURES;

PAR M. WYROUBOFF.

(PREMIER MÉMOIRE.)

GÉNÉRALITÉS.

L'étude des séries complètes, c'est-à-dire de tous les sels cristallisables formés par un même acide avec les différentes bases me paraît être d'une haute importance dans l'état actuel de nos connaissances chimiques. C'est peut-être là un des moyens les plus sûrs d'arriver à la connaissance des lois, si peu connues jusqu'à présent, qui relient la constitution chimique avec la forme cristalline. En groupant tous les sels d'une même base et tous les sels d'un même acide, on s'aperçoit facilement que c'est bien l'acide qui donne le type général de la forme cristalline, type qu'on reconnaît dans tous les groupes et que la base ne fait que modifier plus ou moins profondément. Si l'on pouvait, commençant par un acide dont les propriétés cristallographiques et optiques seraient connues, suivre pas à pas toutes les modifications que ces propriétés subissent dans les diverses combinaisons de cet acide avec les bases, on aurait d'importants matériaux pour l'étude de la constitution intime des corps. En d'autres termes, il faut faire pour des séries entières ce que l'on fait pour des corps isolés : décrire leurs propriétés distinctives, leurs caractères propres. Malheureusement les acides cristallisés sont rares. J'espérais pouvoir arriver à des résultats satisfaisants en prenant la série de ferrocyanures, mais, malgré mes nombreuses tentatives, je n'ai pu obtenir des cristaux mesurables d'acide hydroferrocyanique : je me contente donc de communiquer mes recherches sur la longue série de sels

formés par cet acide. Malgré les lacunes qui s'y trouvent, je crois pouvoir, dès à présent, formuler quelques conclusions générales qui ne sont pas sans intérêt.

Lorsqu'on considère toute la série des ferrocyanures (et la même chose arrive probablement pour les autres séries), il n'est pas difficile de remarquer qu'elle a un *habitus* particulier qui la caractérise et que la forme cristalline des sels qui la constituent n'est pas quelconque. Pour cela il faut naturellement orienter les cristaux d'une manière identique, ce que n'ont malheureusement pas toujours fait les auteurs qui décrivaient des sels, souvent des cristaux isolés, sans s'inquiéter le moins du monde des analogies qu'ils peuvent avoir avec d'autres sels. Dans ce Mémoire on verra des exemples nombreux et frappants de ces analogies, qui consistent surtout dans l'aspect uniforme des cristaux, dans le développement particulier de certaines faces, etc., et qui ne permettent pas de donner aux facettes une orientation arbitraire. *Il y a, outre la symétrie propre à un sel donné, encore la symétrie propre à une série donnée; la première consiste dans l'inclinaison des axes et dans leurs rapports, dans la valeur des angles que font entre elles les diverses facettes; la seconde dans la présence d'un certain nombre de formes, dans leur développement relatif et par conséquent dans l'aspect général des cristaux.* On n'a décrit un cristal que lorsqu'on a étudié ces deux espèces de symétries.

Je vais maintenant essayer de caractériser, au point de vue morphologique, la série des cyanoferrures. Cette série se divise en deux groupes distincts, en prenant pour base de cette division la quantité d'eau de cristallisation qui coïncide avec la différence dans la forme cristalline. A la tête des deux groupes se placent deux sels à 12 équivalents d'eau (1) chacun, mais dont l'un présente le type des sels

(1) Je prends $H^2O = 18$.

ayant $2 \times x$ équivalents d'eau et appartenant au système doublement oblique, et l'autre le type des sels ayant $3 \times x$ équivalents d'eau (quelques-uns d'entre eux se divisent aussi par 2 comme 6, 12) et appartenant au système clinorhombique. Les deux sels dont je parle sont : pour le groupe clinorhombique, le cyanoferrure de sodium; pour le groupe triclinique, le cyanoferrure de calcium. Je prends ces deux sels comme types, parce qu'ils se distinguent de tous les autres cyanoferrures par plusieurs caractères particuliers. Au point de vue cristallographique, ils sont remarquables tous les deux par la facilité avec laquelle ils cristallisent, la beauté de leurs cristaux et le nombre de leurs facettes. Au point de vue chimique, ils ont la propriété, lorsqu'ils sont mélangés ensemble, de produire un sel *anhydre*, d'une forme cristallographique particulière, et ayant la formule

$$Cy^6 Fe M N^3.$$

On verra plus loin qu'aucun autre cyanoferrure ne possède cette propriété. Dans chacun des deux groupes il y a un habitus particulier, qui est caractérisé dans le groupe clinorhombique par le développement de la face g^1, dans le groupe triclinique par le développement de la face m. De plus, dans chacun des deux groupes, les sels qui doivent être mis à la fin, comme renfermant le moins d'eau, non-seulement sont les plus simples au point de vue cristallographique, et se rapprochent les uns du prisme rhomboïdal droit (cyanoferrure de potassium), les autres du prisme clinorhombique (cyanoferrures de rubidium et de thallium), mais encore se ressemblent entre eux par les dispositions des faces (comme on peut le voir sur les *fig.* 1^a, 1^b et 4, *Pl. II*), avec cette différence que g^1 des uns correspond à m des autres.

Il n'y a, dans tous le groupe des sels tricliniques, qu'un seul faisant exception à cette règle générale, qui veut que la face m soit très-développée : c'est le cyanoferrure de

strontium avec $8H^2O$. Mais ici un autre fait très-curieux intervient. Le cyanoferrure de strontium cristallise avec deux quantités différentes d'eau : avec $15H^2O$ (c'est le cas ordinaire) et dans des conditions spéciales, que je décrirai plus loin, avec $8H^2O$. Dans le premier cas il est clinorhombique, dans le second il est doublement oblique, avec cette particularité, que la disposition des faces rappelle tantôt le sel clinorhombique, tantôt le sel triclinique (*fig.* 10, 8). D'un autre côté, c'est le seul de tous les cyanoferrures qu'on puisse obtenir sous deux formes différentes [1] et en même temps c'est le seul qui renferme une quantité d'eau supérieure à celle du type du groupe. Il semblerait donc que le nombre de $12H^2O$, que nous avons pris pour type, soit un nombre que les cyanoferrures ne peuvent dépasser sans devenir instables.

Tout ce que je viens de dire se rapporte aussi bien aux cyanoferrures simples étudiés dans ce Mémoire qu'aux cyanoferrures doubles qui seront étudiés dans un second Mémoire. Je puis ajouter, quant à ces derniers, que les sels des deux groupes mélangés ensemble ne donnent pas de sels doubles, tandis qu'au contraire les cyanoferrures appartenant au même groupe (du moins dans le groupe clinorhombique où j'ai pu avoir des quantités suffisantes de sels pour faire le mélange) en donnent un grand nombre. Comme exemple remarquable de cette répugnance, si l'on peut se servir de ce mot, des deux groupes à se combiner, on peut citer les sels de rubidium et de potassium, dont les propriétés chimiques sont si semblables. Lorsqu'on fait cristalliser les deux cyanoferrures, il se dépose d'abord du cyanoferrure de potassium, ensuite un sel ayant pour formule $Cy^6FeRbK^3, 3H^2O$ en cristaux très-confus, mais

---

(1) J'ai essayé de cristalliser tous les autres cyanoferrures dans les conditions les plus variées, à des températures très-différentes, sans pouvoir obtenir une variation dans la proportion de l'eau de cristallisation.

identiques avec les cristaux du sel de potassium, et enfin du cyanoferrure de rubidium pur. On n'obtient jamais de sel présentant la composition $Cy^6FeRb^2K^2$. Or, dans toute la série des cyanoferrures, *un équivalent d'un autre métal introduit dans le sel ne suffit pas pour modifier la forme cristalline*, sauf l'exception que j'ai indiquée plus haut. Le sel de strontium, ici encore, fait exception, car il donne un sel double avec le sel de calcium appartenant au prisme doublement oblique et cristallisant avec $10H^2O$, mais le sel de strontium, comme je l'ai déjà dit, présente des caractères instables puisqu'il peut prendre deux formes différentes.

Il est possible que des faits nouveaux viennent amender considérablement mes conclusions, que d'autres propriétés soient découvertes. Le fait principal, celui sur lequel j'appelle l'attention des chimistes, c'est la régularité morphologique qui existe dans les séries appartenant au même acide, *quelle que soit d'ailleurs la forme spéciale sous laquelle se manifeste cette régularité.*

Relativement à la composition chimique des cyanoferrures, j'ai cru devoir adopter la formule Cy^6FeM^4. A toutes le preuves déjà connues en faveur de cette manière d'envisager leur composition, j'ajoute encore la réaction suivante que j'ai observée en cherchant à doser directement le cyanogène qui se dégage lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'un cyanoferrure avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Voici en effet ce qui se passe :

$$\begin{aligned}&2Cy^6FeK^4 + 8ClNH^4 + Aq\\&\quad = 6CyNH^4 + Cy^6Fe^2, 3H^2O + 8ClK + 2NH^4.\end{aligned}$$

Le corps $Cy^6Fe^2, 3H^2O$ est une poudre verte excessivement fine qui peut se conserver sans décomposition lorsqu'elle est préalablement desséchée à 100 degrés. Par ses propriétés elle est identique au corps étudié dans le temps par M. Pelouze et donné par lui comme un cyanure magné-

tique, Cy^6Fe^4. Le sesquicyanure de fer se produit très-souvent lorsqu'on abandonne à l'air les solutions des cyanoferrures alcalinoterreux, et sa production s'explique facilement. En effet, l'acide carbonique de l'air précipite peu à peu la base à l'état de carbonate et met ainsi en liberté l'acide hydroferrocyanique, qui se transforme en sesquicyanure, probabablement d'après l'équation suivante :

$$2Cy^6FeH^4 + O + Aq = Cy^6Fe^2, 3H^2O + 6CyH + H^2O.$$

Il est certain, dans tous les cas, que la liqueur dégage une forte odeur d'acide prussique. Lorsque le ferrocyanure a verdi à l'air, on ne peut plus le purifier que par la cristallisation. Les premiers cristaux qu'on obtient sont complétement verts, mais si on les redissout dans l'eau et si l'on porte à l'ébullition la liqueur, la solution devient jaune, et il se dépose du sesquioxyde de fer; le sesquicyanure s'est oxydé, et de l'acide cyanhydrique, facilement reconnaissable à son odeur, s'est dégagé. Il est à remarquer que le sesquicyanure renferme exactement la quantité d'oxygène nécessaire pour former du sesquioxyde

$$Cy^6Fe^2, 3H^2O = Fe^2O^3 + 6CyH.$$

Cette transformation ne se produit qu'en présence d'un excès de cyanoferrure, mais il est difficile de s'expliquer pourquoi elle ne se produit que lorsqu'on redissout une seconde fois les cristaux.

Avant d'aborder la description des divers cyanoferrures, je ferai encore une remarque générale concernant leur préparation. Il n'est pas possible de les obtenir à l'état de pureté en décomposant le bleu de Prusse comme cela se fait généralement, parce que le bleu de Prusse du commerce renferme des quantités considérables de cyanoferrure non décomposé, et qu'il est très-difficile, pour ne pas dire impossible, de l'avoir exempt de sel potassique. D'ailleurs,

dans un récent travail, M. Reindel a démontré que le bleu de Prusse renferme du potassium chimiquement combiné. Lorsqu'on décompose le bleu de Prusse par de la lithine ou de la strontiane, on obtient des sels dont la composition est $Cy^6FeK^2Sr^2, 6H^2O$, et $Cy^6FeK^2Li^2, 6H^2O$, et qui seront décrits dans mon second Mémoire. Il n'y a que le sel de chaux qu'on peut très-bien préparer avec du bleu de Prusse, parce qu'il forme avec le potassium un sel insoluble qui reste sur le filtre. Le meilleur moyen de préparer les cyanoferrures consiste donc à saturer l'acide hydroferrocyanique par les alcalis ou les carbonates. Quelques-uns d'entre eux peuvent du reste être préparés par des méthodes plus simples, qui seront décrites à leurs places.

La méthode la plus expéditive pour analyser les cyanoferrures, lorsqu'on ne veut doser que le fer et la base, consiste à traiter le sel par l'acide sulfurique jusqu'à ce que tous les gaz se soient dégagés. On a alors des sulfates de sesquioxyde de fer, d'ammoniaque, et des bases que le sel renfermait. Si ces bases sont insolubles, on les recueille d'abord sur un filtre et on précipite ensuite le fer. Ce moyen est d'autant plus recommandable que la précipitation avec l'acétate de plomb, qui est donnée dans tous les Traités, ne réussit pas dans beaucoup de cas, parce qu'il y a plusieurs métaux, et notamment le thallium, le rubidium, le baryum, qui donnent avec le plomb des ferrocyanures doubles assez solubles dans l'eau.

Je crois enfin utile, avant de terminer ces généralités, de donner quelques détails sur un procédé de cristallisation qui m'a été communiqué par M. le professeur Scacchi, de Naples, et qui donne d'excellents résultats. Ce procédé est applicable dans tous les cas où l'on peut cristalliser par refroidissement. Toute la difficulté est dans le refroidissement lent et graduel, et, pour les sels très-solubles, dans la croûte qui se forme à la partie supérieure de la liqueur et qui

empêche la cristallisation. Voici comment on opère. On sature la solution à chaud et on la verse dans le cristallisoir; le cristallisoir est recouvert d'une feuille de papier à filtrer et par-dessus d'une grande plaque de verre. Lorsque la vapeur s'est condensée sous forme de gouttelettes sur la partie inférieure de la plaque, on la retourne, et la vapeur nouvelle qui se condense fait évaporer en même temps l'eau qui se trouve sur la partie supérieure de la plaque. On répète cette opération cinq ou six fois dans la journée, en évitant de donner des secousses au cristallisoir, et on l'abandonne pour la nuit. Ce qui est curieux, c'est que le papier qui se trouve sous la plaque de verre et qui est traversé par la vapeur reste parfaitement sec. Si la solution était suffisamment concentrée, on trouve la matin plusieurs cristaux isolés, parfaitement nets, même avec les sels qui cristallisent difficilement. J'ai obtenu par ce procédé, avec 10 à 15 grammes de sels extrêmement solubles dans des cristallisoirs de 10 centimètres de diamètre, des cristaux de plusieurs millimètres de côté; je recommande donc beaucoup l'emploi de ce procédé à tous ceux qui s'occupent de cristallogénie.

PREMIER GROUPE.

I. — *Cyanoferrure de strontium*,

$Cy^6FeSr^4, 15H^2O$.

On prépare ce sel en saturant l'acide hydroferrocyanique par de l'hydrate ou du carbonate de strontiane. Il est excessivement soluble dans l'eau et cristallise en cristaux confus lorsqu'on laisse évaporer, même très-lentement, la solution. Par le refroidissement, au contraire, lorsque la température ambiante est de 8 à 10 degrés, on obtient en vingt-quatre heures de fort beaux cristaux. Il représente, avec une netteté remarquable, le phénomène des solutions saturées.

Je n'ai malheureusement pas pris suffisamment de mesures, sur les cristaux que j'avais, pour pouvoir les décrire avec précision, et, les chaleurs venues, ils se sont complétement effleuris. Je remets donc leur description à mon second Mémoire. Je dirai seulement qu'ils ont la forme de la *fig.* 8, avec cette différence qu'ils sont clinorhombiques. Le plan des axes optiques y est perpendiculaire au plan de symétrie et fait un angle de 5 degrés avec l'arête $\frac{m}{g^1}$; bissectrice aiguë, positive, normale à g^1; $2H_a = 47^\circ 15'$ (rouge); $51^\circ 30'$ (vert); $49^\circ 30'$ (jaune); $2H_o = 151^\circ$ (jaune). On déduit de là

$$2V_a = 46^\circ 46' \text{ (jaune) } (^1).$$

II. — *Cyanoferrure de sodium* (*type du groupe*),

$Cy^6FeNa^4, 12H^2O$ (*fig.* 3).

Ce sel, étant moins soluble que le cyanoferrure de potassium, peut être préparé en mélangeant le prussiate de potasse avec un sel de soude quelconque. On purifie ensuite les cristaux obtenus par une seconde cristallisation. M. Martius [2] a décrit un sel de composition assez compliquée qu'on obtient en mélangeant le prussiate de potasse avec les nitrates de soude et de potasse, en faisant bouillir et cristalliser par refroidissement. J'ai essayé plusieurs fois de produire cette combinaison, mais je n'ai pu obtenir que des cristaux de cyanoferrure de sodium complétement opaques, parce qu'ils sont traversés intérieurement par des aiguilles de nitrate de potasse, lequel cristallise en même temps que le cyanoferrure de sodium. Il est possible que M. Martius ait fait là une erreur en analysant un mélange de deux sels parfaitement distincts.

---

[1] J'appelle $2H_a$ l'angle aigu des axes dans l'huile, $2H_o$ l'angle obtus dans l'huile, et V_a l'angle aigu *vrai*.

[2] *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 502 (1866).

De tous les cyanoferrures, le cyanoferrure de sodium est celui qui donne les plus beaux cristaux. Il cristallise avec une grande facilité par le refoidissement, et présente des cristaux admirablement réguliers et limpides. Je donne ici la figure des cristaux et les angles des faces d'après Bunsen et Rammelsberg, et les propriétés optiques d'après le dernier Mémoire de M. Des Cloizeaux. Je remarquerai seulement, en passant, une erreur commise par ces observateurs. M. Bunsen avait signalé, probablement par erreur, l'existence de l'octaèdre $d\frac{1}{2}$, car l'angle observé différait de 3 degrés de l'angle calculé, et M. Des Cloizeaux décrit l'octaèdre $b\ \frac{1}{2}$ qu'il a trouvé *outre les faces données par Bunsen*. Or, en réalité, le demi-octaèdre $d\ \frac{1}{2}$, *de même que dans les autres cyanoferrures, ne se trouve jamais*, les faces *b* seules existent.

$\beta = 82°\,26'$ $a:b:c = 0{,}8515 : 1 : 0{,}7867$ [1].

Angles	observés.	calculés.
$\frac{m}{m}$ (sur h^1).......	* 99°40′	»
$\frac{m}{h^1}$..............	139.44	139°50′
$\frac{m}{g^1}$..............	130. 7	130.10
$\frac{h^1}{o^1}$..............	* 136.48	»
$\frac{h^1}{a^1}$..............	* 128.38	»
$\frac{o^1}{a_1}$..............	»	94.34
$\frac{m}{o^1}$..............	123.44	123.51
$\frac{e^1}{c^1}$ (sur p)........	104	104. 6

(1) *a* désigne l'axe vertical, *b* la diagonale horizontale, *c* la diagonale inclinée dans ce groupe, la grande et la petite diagonale dans le groupe triclinique α, β, γ sont les angles que font entre eux les axes *bc*, *ac*, *ab*.

Angles	observés	calculés.
$\frac{e^1}{g^2}$	127°58′	127°57′
$\frac{e^1}{m}$	118.35	118.33
$\frac{e^1}{a^1}$	123	123. 5
$\frac{g^1}{b^{\frac{1}{2}}}$	»	120.34
$\frac{a^1}{b^{\frac{1}{2}}}$	148.26	148.30
$\frac{g^1}{x}$	142	140.52
$\frac{x}{a^1}$	128	129. 8
$\frac{e^1}{x}$	144	145.14

Faces observées : $m, g^1, h^1, p, e^1, a^1, o^1, b^{\frac{1}{2}}, x = (b^1 d^{\frac{1}{3}} g^1)$, Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie. L'écart entre la bissectrice des axes rouges et la bissectrice des axes bleus est d'environ 0° 27. En effet, à 15 degrés centigrades, les bissectrices aiguës, qui sont *positives*, font des angles de

15° 16′ rouge }
15.10 jaune } avec une normale à h^1 antérieure.
14.49 bleu }

La dispersion *inclinée* est assez considérable. Les axes font entre eux :

$2H_a =$ 85° 39′	rouges,	$2H_o =$ 104° 4′,
85.37.30″	jaunes,	104. 2 ,
85.23.30	bleus,	105.20′.

III. — *Cyanoferrure de lithium*,

$Cy^6FeLi^4, 9H^2O$.

Ce sel est tellement déliquescent, qu'il m'a été impossible d'en mesurer les cristaux d'une manière un peu précise. La disposition des facettes indique un prisme oblique avec la face a^1, p et g^1 très-développée. L'angle pm est à peu près de 126 degrés et l'angle mm de 114 degrés environ. L'analyse, quant au dosage de l'eau, offre quelques incertitudes, d'abord parce que le sel absorbe avec une extrême rapidité l'humidité de l'air, ensuite parce qu'il est impossible de se débarrasser de toute l'eau de cristallisation à une température où le sel ne se décompose pas. Voici les chiffres obtenus :

$1^{gr},3$ du sel perd, à 110 degrés : 0,36; d'un autre côté, il donne 0,18 Fe et 0,084 Li. En multipliant le fer par 4,25 et le lithium par 9,514, qui sont les facteurs résultant de la division de l'équivalent du sel anhydre par l'équivalent du fer et de la lithine, on obtient un nombre identique 0,763 du sel anhydre. Si l'on décompte ce nombre de $1^{gr},3$, on a 0,537, nombre qui correspond assez bien à 9 équivalents d'eau (théorique : 0,524).

IV. — *Cyanoferrure de baryum*,

$Cy^6FeBa^4, 6H^2O$ (*fig.* 5).

Ce sel, que Bunsen a préparé depuis longtemps déjà, mais dont il n'a pas déterminé la forme cristalline ([1]), s'obtient très-facilement lorsqu'on ajoute à une dissolution de ferrocyanure de potassium un sel soluble de baryum et qu'on laisse refroidir lentement la liqueur. Il faut prendre un grand excès du sel de baryum, car autrement on obtiendrait un sel double de potassium et de baryum. Le cyano-

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. XXXVI, p. 416.

ferrure de baryum est un sel extrêmement peu soluble, surtout à froid. Il demande environ 1 000 parties d'eau à 15 degrés et environ 100 à 75 degrés pour se dissoudre. Si l'on s'arrange de manière à faire refroidir la solution très-lentement dans un endroit chauffé de 30 à 40 degrés, on peut obtenir des cristaux suffisamment grands pour être taillés en plaques et étudiés, du moins d'une manière approximative, au point de vue de leurs propriétés optiques. Ils sont clivables avec une grande facilité suivant g^1; D = 2,666; $\beta = 72°,48'$; faces observées : h^1, g^1, o^1, a^1, e^1, $b^{\frac{1}{2}}$.

$$a : b : c = 1,0017 : 1 : 0,9536.$$

Angles	observés.	calculés.
$\frac{h}{g^1}$	90°	90°
$\frac{h^1}{o^1}$	*142.44′	»
$\frac{o^1}{a^1}$	92.28	92 33′
$\frac{a^1}{h^1}$	124.29	124.43
$\frac{e^1}{g^1}$	132.20	132.18
$\frac{e^1}{e^1}$ (sur p)..........	*95.22	»
$\frac{e^1}{o^1}$	*127	»
$\frac{e^1}{o^1}$ (sur g^1)	»	84.37
$\frac{e^1}{h^1}$	»	134.56
$\frac{a^1}{b^{\frac{1}{2}}}$	107.25	»
$\frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{\frac{1}{2}}}$ (sur a)..........	»	134.50

Angles	observés.	calculés.
$\frac{b^{\frac{1}{2}}}{g^1}$	»	163°25′
$\frac{b^{\frac{1}{2}}}{h^1}$	»	99.49

Les cristaux sont toujours fortement striés parallèlement à l'arête de l'intersection $\frac{b^{\frac{1}{2}}}{g^1}$.

Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie. Bissectrice aiguë, positive, faisant un angle de 23° 17′ avec une normale à h^1 antérieure et un angle de 83° 55′ avec une normale à p. L'angle aigu des axes optiques observé dans l'huile est de 66° 30′. L'opacité des cristaux ne m'a pas permis de faire des mesures avec des verres monochromatiques ; je ne puis donc rien dire sur la dispersion propre à ce sel.

V. — *Ferrocyanure de potassium*, $Cy^6FeK^4, 3H^2O$ (*fig.* 1^a, 1^b, 2, 7).

Malgré la facilité avec laquelle on se procure des cristaux très-nets et très-volumineux de prussiate jaune, leur forme géométrique et leurs propriétés optiques sont restées jusqu'à présent douteuses. On sait que ce sel a été rapporté au système quadratique par tous les auteurs qui l'ont décrit et figuré ; mais les phénomènes optiques qu'il présente compliquent beaucoup le problème. Examiné au microscope polarisant, les cristaux offrent tantôt les anneaux et la croix noire, propres aux cristaux uniaxes, tantôt les lemniscates avec les branches d'hyperbole, propres aux cristaux biaxes. Ne serait-ce donc pas un prisme rhomboïdal droit très-voisin de 90 degrés ? C'est l'opinion que M. Des Cloizeaux avait émise dans son *Mémoire sur l'emploi des propriétés optiques biréfringentes en minéralogie ;*

mais, en examinant mieux les diverses dislocations de la croix et des anneaux, en remarquant l'absence de dispersion, dans son dernier et remarquable Mémoire inséré au tome XVIII des *Savants étrangers*, il annonce « qu'il est probable que la substance appartient réellement au système quadratique, et qu'elle est uniaxe; seulement qu'elle présente l'exemple le plus remarquable que l'on connaisse jusqu'ici d'une structure intérieure très-complexe avec des irrégularités soumises à une certaine symétrie (p. 527). » Si un observateur comme M. Des Cloizeaux hésite à se prononcer, le cas doit être singulièrement compliqué, et on va voir qu'il l'est en effet.

La première et la plus grande difficulté qu'on rencontre, c'est d'avoir des cristaux parfaitement homogènes, parfaitement simples. Tous ceux qu'on a généralement sont des assemblages de plusieurs individus, et présentent des plages très-différentes, quant à leurs propriétés optiques. MM. de Senarmont et Des Cloizeaux ont essayé de cristalliser le prussiate jaune dans de l'acide borique, dans de la potasse et dans divers sels potassiques, sans arriver à des résultats satisfaisants. Moi-même j'ai longtemps cherché avant de trouver un moyen d'obtenir des cristaux uniformes et identiques dans leurs propriétés. De tous les sels de potasse que j'ai essayés, et j'en ai essayé un grand nombre, il n'y en a qu'un qui semble jouir de la propriété de faire cristalliser le prussiate jaune en cristaux admirablement nets : c'est le chromate neutre. Tous les chromates solubles, même les chromates neutres, font passer les cyanoferrures en cyanoferrides, surtout lorsqu'on élève un peu la température de la liqueur; il faut donc se garder d'en prendre une trop grande quantité. En mélangeant en parties égales le chromate et le cyanoferrure, on se met dans de bonnes conditions, et on obtient par le refroidissement de très-beaux cristaux. Ces cristaux sont, il est vrai, assez petits (environ 1 centimètre de côté), mais parfaitement

limpides, parfaitement homogènes dans toute leur étendue. Examinés au microscope polarisant, on les trouve tous à deux axes optiques, et, ce qui est surtout remarquable, à deux axes excessivement écartés. Des mesures répétées m'ont montré que l'écartement ne varie pas d'un cristal à un autre, comme cela arrive pour les cristaux ordinaires de ce sel. Sur plusieurs dizaines d'échantillons obtenus à des époques différentes, il a été trouvé identique à quelques minutes près. Ce premier fait démontre déjà que les cristaux doivent appartenir à l'un des trois derniers systèmes; il s'agissait donc seulement de savoir auquel des trois. Considérés comme biaxes, les cristaux de prussiate jaune doivent évidemment être orientés tout autrement qu'ils n'étaient dans l'hypothèse du prisme carré, et, comme on va le voir, il n'y a qu'une orientation possible : c'est celle représentée sur la *fig.* 1ᵃ. La base est devenue g^1. La moitié des faces de l'octaèdre forment le prisme m, les autres e^1. La bissectrice des axes optiques est donc perpendiculaire à g^1. Si le cristal appartient au prisme rhomboïdal droit, le plan des axes doit coïncider avec l'une des diagonales de la face g, c'est-à-dire couper l'angle exactement en deux. M. Des Cloizeaux, dans son premier Mémoire, a indiqué cette position; or cela est une erreur. Le plan des axes fait avec la diagonale un angle de 12°54', et un angle de 57°37' avec l'arête $\frac{g^1}{m}$ (*fig.* 13). Il est donc incontestable que le cristal appartient au prisme clinorhombique. Le fait optiquement démontré doit l'être cristallographiquement. De nombreuses mesures, faites avec un grand soin sur des cristaux aussi parfaits que possible, m'ont démontré que, s'il était difficile (à cause des stries qui se rencontrent presque toujours) d'arriver à des nombres absolument concordants entre eux, il est certain du moins qu'il y a une différence dans les inclinaisons des deux zones g^1mmg^1 et $g^1e^1e^1g^1$, différence qui atteint

un demi-degré. Je l'ai trouvée toutes les fois que les cristaux se prêtaient à des mesures exactes. Voici les mesures (moyennes) d'un grand nombre d'observations :

Angles	observés.	calculés.
$\frac{m}{g^1}$	»	111° 34′
$\frac{m}{m}$ (sur h^1).........	* 136° 53′	»
$\frac{e^1}{e^1}$ (sur p)..........	* 136.19	»
$\frac{a^1}{m}$	130.53	»
$\frac{a^1}{e^1}$	* 131.10	»
$\frac{e^1}{g^1}$	»	111.51
$\frac{o^1}{a^1}$ (sur p)..........	»	90.55
$\frac{o^1}{e^1}$	131.30	131.41
$\frac{x}{a^1}$	»	149.49
$\frac{x}{g^1}$	120.34	120.11
$\frac{x^1}{e^1}$	»	»
$\frac{x}{x}$ (sur a^1).........	»	119.38

On calcule de là : $\beta = 89° 27'$; $a : b : c = 0{,}401 : 1 : 0{,}395$.

Faces observées : m, g^1, a^1, e^1 et rarement o^1 et $x = (b^1, d^{\frac{1}{3}}, g^1)$. De plus, on remarque quelquefois une face triangulaire, qui appartient probablement à l'octaèdre $b^{\frac{1}{2}}$, mais qui est toujours tellement courbe et striée, qu'il est impossible de la mesurer.

Comment expliquer maintenant les phénomènes optiques si compliqués que tous les observateurs ont décrits dans les cristaux de ferrocyanure de potassium? Ils peuvent s'expliquer assez facilement. On a là un phénomène semblable à celui qu'on observe dans les micas lorsqu'on superpose plusieurs plaques quart d'onde, de manière à croiser le plan des axes. On obtient ainsi, comme on sait, en variant le nombre des plaques, tous les passages, depuis deux axes avec les hyperboles parfaitement caractérisées, jusqu'aux anneaux et à la croix noire des cristaux uniaxes. J'ai dans ma collection une série de plaques de ferrocyanure qui donnent ces passages. La ressemblance est ici d'autant plus parfaite que, dans les micas comme dans le prussiate jaune, le clivage est parfait justement parallèlement à la face suivant laquelle se voient les axes. Voici donc ce qui arrive : lorsque le sel cristallise dans les conditions ordinaires, les lamelles cristallines se superposent de telle manière que le plan des axes de l'une fait un angle droit avec le plan des axes de l'autre. Suivant le nombre de ces lamelles, on a soit des lemniscates plus ou moins irrégulières et des hyperboles qui disparaissent lorsque les axes se trouvent être à 45 degrés du plan de polarisation (comme dans les micas dont je parlais tout à l'heure), soit des anneaux plus ou moins défigurés avec une croix qui se disloque, soit enfin des figures difficilement définissables, tant elles sont complexes et irrégulières. Je ne fais, du reste, pas là une hypothèse. Trois ordres de faits démontrent que cette manière de voir est parfaitement rationnelle :

1. On obtient souvent de petits cristaux ayant à peine 1 millimètre d'épaisseur, qui paraissent à l'œil nu parfaitement simples, si ce n'est qu'ils ont au milieu des stries parallèles. A la lumière polarisée, on les trouve composés de quatre individus, ayant les axes orientés comme le montre la *fig.* 7ª. De plus, on trouve quelquefois, sur l'un ou l'autre de ces individus, de petites lamelles irrégulières

dans lesquelles les axes sont orientés tout autrement, comme le montre la figure. Il faut remarquer en outre que, dans chacun des individus, on voit deux systèmes de lemniscates à angles droits, dont l'un est très-net, l'autre plus effacé.

2. En examinant les gros cristaux, qu'on trouve dans le commerce, et qui atteignent quelquefois 3 ou 4 centimètres de côté et $1\frac{1}{2}$ centimètre d'épaisseur, on aperçoit facilement sur les faces m, m ou e^1, e^1 des cannelures et des inégalités (*fig.* 2). Si on les étudie avec soin, on y remarque une certaine régularité, et on s'aperçoit qu'elles correspondent à des lamelles qui sont comme introduites dans l'intérieur du cristal. Ces cannelures ne sont pas toujours parallèles entre elles; il y a donc, outre la maclification à axes parallèles, des individus enchevêtrés sans aucune régularité apparente. Cet accolement de plusieurs lames en positions différentes dans un même cristal est encore démontrée par ce fait, que les cristaux simples ne s'obtiennent, même dans du chromate de potasse, que si on ne les laisse pas longtemps dans la solution; sitôt qu'ils commencent à augmenter de volume par l'adjonction des nouvelles couches cristallines, leur homogénéité est troublée, et le microscope polarisant montre les phénomènes irréguliers que tout le monde connaît dans le ferrocyanure de potassium. Quelquefois on peut observer directement la seconde lame, parce qu'elle dépasse un peu la première.

3. Lorsqu'on clive avec soin les cristaux qui présentent un axe optique ou deux axes très-rapprochés, et lorsqu'on examine séparément les lames ainsi obtenues, on peut se convaincre que les axes y sont *différemment orientés*. Il est vrai que cela ne peut s'observer que rarement, car il faut que le clivage sépare exactement les lamelles qui appartiennent aux divers individus, ce qu'on ne peut faire que par hasard; mais, en répétant l'expérience sur un grand nombre d'individus, on finit par y arriver. Pour observer plus commodément le phénomène, j'ai un appareil

qui me sert en même temps pour déterminer la position du plan des axes dans les prismes obliques, et qui est en principe le même que celui dont se servait M. de Senarmont et dont se sert toujours M. Des Cloizeaux. Je vais en donner une description, car elle ne se trouve dans aucun Traité d'optique. Il est composé de deux Nicols, dont l'un porte un cercle divisé (*fig.* 11); c'est là sa partie essentielle. J'ai fait ajouter un tube *a*, noirci à l'intérieur, qui puisse se mouvoir librement dans le support MM, pour que la lumière diffuse ne gêne pas l'observation, et une pièce représentée à part sur la *fig.* 12, qui se place à volonté dans la tige creuse LL. J'expliquerai plus loin son usage. Un indicateur *n* et deux traits à angle droit sur la monture du Nicol N, qui porte le cercle, servent à placer la section principale du prisme verticalement ou horizontalement. Cela posé, voici comment on procède : on commence par mettre le Nicol N dans l'une des deux positions marquées par les traits, et on tourne le second Nicol jusqu'à éteindre complétement le rayon incident. Si l'on veut déterminer la position du plan des axes, on place la macle naturelle ou artificielle, collée sur une petite plaque de verre, sur le support A, et l'on tourne le support jusqu'à produire l'extinction du rayon dans l'un des individus (pour tourner le support on tourne tout le cercle divisé au moyen de la manivelle *g*), et on note le nombre de degrés que donne le vernier *v*; puis on produit l'extinction dans le second individu et on lit encore le nombre de degrés. L'angle que fait le cercle est évidemment l'angle *o* (*fig.* 14) (les lignes *ab* et *bc* représentent les bissectrices des axes optiques dans les deux individus), dont la moitié donne l'angle o', c'est-à-dire l'angle que fait la bissectrice avec la normale à la face h^1. Si la bissectrice est perpendiculaire à la face g^1 et si l'on veut déterminer l'angle que fait le plan des axes avec la diagonale de la face ou avec l'arête $\frac{g^1}{m}$, on n'a pas besoin

d'employer de macle; un seul individu peut suffire. On place le cristal de manière que son arête $\frac{m}{g^1}$ s'applique justement sur la petite règle du support A, et on la fixe avec un morceau de cire. Un indicateur *i* portant un vernier est ajouté à la règle de manière qu'elle soit parfaitement horizontale au moment où le zéro de l'indicateur coïncide avec le zéro du cercle divisé; on place l'indicateur à zéro et l'on observe l'angle qu'il faut faire faire au cercle pour obtenir l'extinction : c'est l'angle cherché. Je me suis assuré que, par ce moyen, on arrive à des résultats tout aussi exacts qu'avec les macles et bien plus rapidement, pourvu naturellement que le cristal ne soit pas trop petit et que l'arête suivant laquelle on le place sur la règle soit suffisamment régulière.

Si maintenant on prend deux lames clivées dans un même cristal de prussiate jaune et qu'on place l'une sur la pièce de la *fig.* 12 et l'autre sur le support A, de manière que leur position relative soit la même que celle qu'elles avaient dans le cristal, on voit que l'une d'elles seulement éteint le rayon et qu'en ajoutant l'autre le champ s'éclaircit, ce qui démontre que la position des axes n'est pas identique dans les deux plaques. Il est évident que l'angle qu'il faut faire parcourir à l'indicateur est précisément l'angle que font entre eux les plans des axes dans les deux plaques. Cet angle n'est naturellement pas constant, puisque, dans la plupart des cas, chacune des lames est elle-même composée de deux ou de plusieurs individus.

Tous les faits que je viens de citer démontrent donc d'une manière évidente que les phénomènes optiques si complexes qu'on observe dans le cyanoferrure de potassium sont les résultats d'une superposition d'individus dont le nombre s'accroît avec l'épaisseur de cristal et dont les axes sont croisés à l'angle droit.

Je n'ai pu mesurer qu'une seule bissectrice, car les cris-

taux simples ne sont jamais assez épais pour être taillés en plaques perpendiculaires à la direction du clivage. Je ne sais donc pas si les axes qu'on voit à travers g^1 correspondent à la bissectrice aiguë : si cela était, elle serait positive. Voici la moyenne d'un grand nombre de mesures prises sur plusieurs cristaux : $2H = 112^\circ 50'$ (rouge), $112^\circ 23'$ (vert), $112^\circ 21'$ (bleu). Il y aurait donc d'après cela une dispersion très-faible avec $\rho > \nu$.

DEUXIÈME GROUPE.

I. — *Cyanoferrure de calcium* (*type du groupe*), $Cy^6FeCa^4, 12H^2O$ (*fig.* 6).

Pour préparer ce sel, on peut se servir du bleu de Prusse du commerce. En effet, le cyanoferrure double de chaux et de potasse est un composé à peu près insoluble dans l'eau, même à chaud; il reste donc sur le filtre, et l'on obtient avec une grande facilité du cyanoferrure de calcium très-pur. La seule impureté dont il est difficile de débarrasser sa solution autrement que par plusieurs cristallisations est l'oxyde de fer qui s'y dissout en grande quantité et colore en rouge la solution.

Le cyanoferrure de calcium est un sel excessivement soluble; à 90 degrés, 1 partie du sel se dissout dans 0,66 d'eau. Il cristallise très-facilement par évaporation dans le vide et donne de très-beaux cristaux ayant quelquefois jusqu'à 4 centimètres de côté, il ne cristallise pas par refroidissement, car il semble être moins soluble à chaud qu'à froid. Ces cristaux ternissent lorsqu'ils sont exposés dans l'air sec à une température de 25 à 30 degrés, perdent une partie de leur eau à 40 degrés, et abandonnent à 100 degrés $11\frac{1}{2}$ équivalents (40, 94 pour 100). Le $\frac{1}{2}$ équivalent qui reste ne peut être chassé qu'à une température où le sel se décompose. $D = 1,6798$. Comme tous les sels très-solubles, cristallisant dans des solutions sirupeuses, il

présente des faces généralement courbes, se prêtant peu à des mesures exactes. Pourtant dans la grande quantité d'échantillons que j'ai eu l'occasion d'examiner, j'en ai trouvé quelques-uns qui m'ont donné des mesures suffisamment concordantes.

Prisme doublement oblique de 116° 4'.

$$\alpha = 77^\circ 12'$$
$$\beta = 75.32$$
$$\gamma = 43.\ 6$$
$$a : b : c = 1,2524 : 1 : 0,5345.$$

Les faces observées sont : m, t, p, g^1, i^1, $i^{\frac{1}{2}}$, $i^{\frac{3}{2}}$, i^2. $f^{\frac{1}{2}}$, f^1, $f^{\frac{3}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$, b^1, $d^{\frac{1}{2}}$, $c^{\frac{3}{2}}$; $\left(f^{\frac{1}{2}}, c^1, g^1\right)$. Clivage net suivant t.

Angles	observés.	calculés.
$\frac{m}{p}$	* 132° 28'	»
$\frac{m}{t}$	* 116. 4	»
$\frac{p}{t}$	* 92. 7	»
$\frac{t}{g^1}$	* 100.52	»
$\frac{p}{g^1}$	135.14	135° 30'
$\frac{m}{g^1}$	143.30	143.42
$\frac{i^2}{p}$	* 97.24	»
$\frac{i^{\frac{1}{2}}}{p}$	66 18	65.58
$\frac{i^{\frac{3}{2}}}{p}$	141.55	141.54
$\frac{i^2}{p}$	125.30 (incert.)	126.23

Angles	observés.	calculés.
$\frac{f^{\frac{1}{2}}}{p}$	122° 34′	122° 25′
$\frac{f^{1}}{p}$	141.11	140.52
$\frac{f^{\frac{3}{2}}}{p}$	151.35	152.37
$\frac{b^{\frac{1}{2}}}{p}$	119.47	119.30
$\frac{b^{1}}{p}$	138.49	138.19
$\frac{d^{\frac{1}{2}}}{p}$	145.20	144.14
$\frac{c^{\frac{3}{2}}}{p}$	122 (incertain.)	120.36
$\frac{f^{\frac{1}{2}}}{f^{1}}$	»	161.53
$\frac{f^{1}}{f^{\frac{3}{2}}}$	»	168.15
$\frac{b^{\frac{1}{2}}}{b^{1}}$	»	154.44
$\frac{i^{1}}{t}$	107.40	»
$\frac{i^{\frac{1}{2}}}{t}$	105.12	»
$\frac{i^{\frac{3}{2}}}{t}$	110.54	»
$\frac{i^{2}}{t}$	102.37	»

II. — *Cyanoferrure de strontium*, Cy^6FeSr^4, $8H^2O$ (*fig.* 8, 9, 10).

J'ai obtenu ce sel en faisant cristalliser le cyanoferrure de strontium avec $15H^2O$ avec du cyanoferrure de lithium pour tâcher d'obtenir un sel double. La cristallisation s'est faite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique à une température de 20 degrés ([1]). Le cyanoferrure de lithium, sel excessivement déliquescent, retient en partie l'eau nécessaire au cyanoferrure de strontium et le force à cristalliser avec $8H^2O$. Ce sont de très-beaux cristaux à facettes un peu arrondies et présentant par leur disposition soit le type triclinique (*fig.* 10), soit le type clinorhombique (*fig.* 8). Chose très-remarquable, on trouve au fond du cristallisoir les cristaux de l'un des types à peu près en nombre égal aux cristaux de l'autre. Ce phénomène s'est répété dans dix cristallisations consécutives. On trouve quelquefois, mais très-rarement, des cristaux de forme intermédiaire (*fig.* 9). Le clivage est suivant g^1 (comme dans le sel Cy^6FeSr^4, $15H^2O$) et suivant t, comme dans la plupart des cristaux du type triclinique.

L'analyse a donné :

	Calculé.	Trouvé.
Cy	0,295	»
Fe	0,106	0,103
Sr	0,328	0,323
H^2O	0,271	0,277
	1,000	

D = 2,0087.

Prisme oblique extrêmement obtus; $\frac{m}{t} = 148^\circ 44'$.

$$\alpha = 84^\circ 42'$$
$$\beta = 88.34$$
$$\gamma = 63.38$$

([1]) La température seule ne suffit pas pour obtenir la diminution dans la quantité d'eau de cristallisation.

$a : b : c = 0,6753 : 1 : 0,2529$

Angles	observés.	calculés.
$\frac{m}{t}$	* 148°44′	»
$\frac{m}{p}$	* 97.45	»
$\frac{t}{p}$ (antérieur)....	* 83.36	»
$\frac{g^1}{p}$ (droit).......	63.20	63.26
$\frac{g^1}{m}$	* 110.23	»
$\frac{g^1}{t}$	»	100.53
$\frac{b^1}{t}$	143 26	»
$\frac{b^1}{p}$	»	»
$\frac{y}{p}$	107.50 } incertains.	»
$\frac{y}{g^1}$	114.14 }	»
$\frac{p}{i^1}$	* 139	»
$\frac{i^1}{g^1}$	»	157.40

Faces observées : m, t, p, g^1, b^1, i^1, $y = \left(c^1, f^{\frac{1}{3}}, g^1\right)$. La face y a été déterminée par sa position dans les zones b^1, g^1 et i^1, m.

III. — *Cyanoferrure de thallium,*

$Cy^6FeTh^4, 2H^2O$ (*fig.* 4).

L'existence de ce sel a été déjà annoncée par M. Kestner peu après la découverte du thallium, et tout récemment par MM. Lamy et Des Cloizeaux qui ont étudié avec détail

les sels de thallium. Lorsqu'on mélange les solutions chaudes de cyanoferrure de potassium et d'un sel quelconque de thallium, il se dépose par le refroidissement un précipité cristallin de cyanoferrure de thallium. Ce sel, excessivement peu soluble, s'obtient par un refroidissement très-lent sous forme de petits cristaux ayant à peu près 1 millimètre de côté, à faces extrêmement brillantes, mais presque opaques, à cause de nombreuses fissures intérieures. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cy	0,149	0,146
Fe................	0,053	0,052
Th................	0,763	0,767
H^2O..............	0,034	0,035
	0,999	1,000

D = 4,715.

Prisme doublement oblique de 117°40'.

$$\alpha = 89^\circ 23'$$
$$\beta = 80.21$$
$$\gamma = 76.20$$

$$a : b : c = 1,2562 : 1 : 0,547.$$

Angles	observés.	calculés.
$\frac{m}{p}$................	*105°20	»
$\frac{m}{t}$................	*117.40	»
$\frac{p}{t}$................	*90.30	»
$\frac{t}{g^1}$................	*121.22	»
$\frac{m}{g^1}$................	»	120°58'
$\frac{p}{i^1}$................	*120.14	»
$\frac{g^1}{p}$ (droit)..........	76.17	76
$\frac{g^1}{i^1}$................	135.37	135.46

IV. — *Cyanoferrure de rubidium,*

$Cy^6FeRb^4, 2H^2O$ (*fig.* 4).

Isomorphe avec le précédent. Ce sel a été déjà préparé par M. Picard [1], qui n'en a pas déterminé la forme cristalline. Je l'ai obtenu en saturant l'acide hydroferrocyanique par du carbonate de rubidium. Lorsqu'on fait cristalliser, à 25 degrés, un mélange de ferrocyanure de potassium et de rubidium, il se dépose d'abord du ferrocyanure de potassium pur, ensuite un sel qui a pour formule $Cy^6FeRbK^3, 3H^2O$, qui a la forme cristalline du sel potassique (les cristaux sont très-peu nets), enfin du cyanoferrure de rubidium tout à fait exempt de potassium avec $2H^2O$, le sel de potassium ne pouvant cristalliser qu'avec $3H^2O$.

L'analyse de ce sel m'a donné :

	Théorie.	Expérience.
Cy................	0,2655	»
Fe................	0,0965	0,104
Rb................	0,5765	0,583
HO................	0,0615	0,062
	1,0000	

D = 2,345.

Ce sel est soluble à la température ordinaire dans moins que son poids d'eau; il se produit pendant la dissolution un abaissement excessivement considérable de la température.

La forme cristalline est identique à celle du sel précédent; la disposition des faces est aussi absolument la même, avec cette différence, que la face g^1 manque généralement et qu'en revanche l'octaèdre $c^{\frac{1}{8}}$ vient s'ajouter. Seulement les faces sont un peu courbes et se prêtent moins à des

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 459 (1862).

mesures exactes, c'est ce qui explique les différences obtenues dans les résultats.

$\frac{m}{t}$	119° 38′	$\frac{i^1}{m}$	105° 30′
$\frac{m}{p}$	104.30	$\frac{c^{\frac{1}{8}}}{p}$	144.34
$\frac{p}{t}$	90.35	$\frac{c^{\frac{1}{8}}}{i^1}$	120.43
$\frac{p}{i^1}$	120.49		

LETTRE DE M. SEPTIME N. AVIGDOR A M. DUMAS.

J'ai l'honneur de porter à votre connaissance le Programme du Concours établi par un Comité nommé par le Commerce notable du département des Alpes-Maritimes, à l'effet d'instituer un prix de *quinze mille francs* à donner à celui qui trouvera un moyen prompt et facile, à la portée de tous, permettant, sans recourir à des manipulations chimiques, de découvrir le mélange des huiles de graine avec celles d'olive à partir de 5 pour 100 et au-dessus.

Le Comité du Commerce, dont j'ai l'honneur d'être le Président, a pensé, non sans raison, que si, par faveur spéciale et dans la vue de favoriser une tentative toute morale et profitable au consommateur autant qu'au fabricant et au commerçant de bonne foi, vous vouliez bien accorder l'insertion de ce Programme dans les *Annales de Chimie*, cette publicité exciterait l'attention du monde savant, sans appeler au concours la foule de ces compétiteurs peu sérieux, que ne manquerait pas d'éveiller un avis inséré dans les journaux quotidiens.

Il s'agit de protéger le commerce honnête contre les fraudeurs et les sophistiqueurs, qui trompent le consommateur au grand dommage des intérêts sérieux de l'Agriculture et du Commerce du midi de la France.

J'ose espérer que la démarche que j'ai l'honneur de faire auprès de vous ne sera pas considérée comme importune, et qu'en considération du but proposé vous daignerez nous couvrir de votre haute et puissante sympathie.

Agréez, etc.

PROGRAMME. — *Prix de* quinze mille francs, *qui sera décerné à l'inventeur d'un procédé simple, rapide et pratique, réalisant toutes les conditions nécessaires et suffisantes pour découvrir le mélange des huiles de graine avec les huiles d'olive dans la proportion au maximum de* 5 *pour* 100.

Le prix proposé a été institué dans le but de parvenir à mettre à la portée de toute personne un moyen de découvrir la falsification des huiles d'olive, sans recourir à des opérations chimiques quelconques.

Il faut que le procédé soit de facile emploi, d'une application permanente; qu'il n'entraîne ni difficultés d'observation, ni dangers de manipulation.

Il est essentiel que les personnes qui concourront soient bien convaincues, dans leurs recherches, de l'intérêt qu'il y a pour le fabricant et le commerçant en huile d'olive à se procurer commodément, toutes les fois qu'il en aura besoin, le moyen de découvrir le mélange de l'huile de graine avec l'huile d'olive, et de constater surtout la pureté de cette dernière.

Toutes les conditions imposées par l'énoncé ci-dessus devront être simultanément remplies; l'inventeur aura le choix des moyens, sans sortir toutefois du Programme indiqué; mais les expériences devront être faites devant une Commission qui sera désignée plus tard, et le résultat devra durer assez longtemps pour que les faits constatés puissent devenir indiscutables dans leur application.

Cette même Commission décidera s'il y a lieu de décerner le prix.

Le Concours est ouvert à partir du 4 décembre 1868 et sera clos le 30 juin 1869. Les concurrents devront adresser leurs communications à M. le Président de la Commission des huiles d'olive à la Chambre de Commerce de Nice (Alpes-Maritimes).

Les lettres et les communications signées seront classées par ordre de réception et analysées dans un procès-verbal, qui pourra être communiqué, s'il y a lieu, aux parties intéressées.

Le Comité du Commerce des Alpes-Maritimes :

Septime N. Avigdor, *Président ;*
Achille Girard, *Vice-Président ;*
B. Maybargue, *Secrétaire.*

RECHERCHES SUR LES ACÉTONES ET SUR LES ALDÉHYDES;

Par M. C. FRIEDEL.

INTRODUCTION.

Les Recherches qui font l'objet du présent Mémoire ont été commencées il y a dix ans environ et poursuivies, avec des interruptions occasionnées par d'autres travaux, jusqu'à ce jour. La plupart des faits qu'elles ont amené à découvrir ont été publiés à mesure, sous forme de Notices préalables, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, ou dans le *Bulletin de la Société Chimique*. Pendant ce temps, plusieurs chimistes ont fait des travaux importants sur l'acétone, travaux dont plusieurs se rattachent à mes publications. Il aurait été difficile d'exposer d'une manière logique les résultats auxquels je suis arrivé sans parler de ceux qui appartiennent à d'autres. Il m'a donc semblé convenable de faire précéder l'exposé de mes Recherches expérimentales d'une *Partie historique*, résumant l'ensemble des travaux exécutés jusqu'ici sur les acétones. Dans une deuxième Partie, intitulée *Déductions théoriques*, j'ai cherché à montrer quelles sont les conséquences qu'on peut tirer, relativement à la constitution de l'acétone, de tous les faits actuellement connus et de la connaissance de cette constitution, relativement à celle d'un grand nombre de combinaisons diverses, en donnant

ainsi un exemple de la clarté que la considération de l'atomicité des éléments jette, selon moi, sur les rapports qui existent entre un grand nombre de composés organiques.

Dans la troisième Partie, j'expose en détail mes expériences sur l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones, sur l'action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes et sur les acétones, et sur la synthèse de l'acétone.

Ces expériences ont été faites, pour la plus grande partie, dans le laboratoire de mon excellent maître et ami M. Wurtz.

PARTIE HISTORIQUE.

L'acétone, ce type d'une classe de composés intéressants et longtemps problématiques, a été l'objet d'un nombre considérable de travaux. Remarquée dès 1754 par Courtenvaux, dans les produits de distillation des acétates, puis par Monnet et par Lassone, elle fut étudiée dans ses propriétés et dans son mode de production par les frères Derosne ([1]), qui lui donnèrent le nom d'*éther pyro-acétique*. Dans un Mémoire étendu et rempli de faits soigneusement étudiés, Chenevix ([2]), après avoir rappelé les travaux de ses devanciers, parmi lesquels nous citerons encore Lauraguais, Berthollet, Chaptal, Proust, Pelletier, Adet, Darracq, Trommsdorff, décrit de nombreuses expériences, faites pour déterminer quels sont les acétates dont la distillation fournit la plus grande proportion du liquide éthéré. Il reconnaît que ce sont ceux dont les bases sont le plus difficilement réductibles ([3]). Il indique 59 degrés comme son point d'ébullition, et fixe sa densité à 7,864

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXIII, p. 267.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXIX, p. 5.

([3]) Nous rappellerons, en passant, que, dans ce travail, Chenevix a employé la méthode volumétrique pour mesurer l'acidité des produits de la distillation des acétates.

(eau = 10). Ces chiffres méritent d'être remarqués, car ils ne s'éloignent pas beaucoup de ceux donnés par des expériences plus précises.

Comparant le produit volatil à l'éther acétique, Chenevix cherche à le dédoubler par l'action de la potasse, et il conclut de l'insuccès de son expérience que ce produit n'est pas un éther et que le nom d'*esprit pyro-acétique* est préférable à celui proposé par les frères Derosne. Après avoir indiqué encore les réactions des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, sur l'esprit pyro-acétique, il termine en se proposant d'en déterminer la composition.

Cette détermination était toutefois réservée à M. Dumas et à M. Liebig, qui s'en occupèrent presque simultanément.

M. Dumas [1] ne se borna pas à établir avec rigueur sa composition centésimale et à l'exprimer par la formule brute C^6H^6O [2] ; il en détermina aussi la densité de vapeur et le point d'ébullition.

M. Liebig [3], avant d'étudier l'action du chlore sur l'esprit pyro-acétique, comme il l'avait déjà fait pour l'alcool, l'éther et le gaz oléfiant, analyse ce produit, lui attribue la formule brute C^3H^6O [4] et indique des formules rationnelles d'après lesquelles il aurait été une sorte d'éther, soit de l'acide carbonique, soit de l'acide acétique. Il fixe son point d'ébullition à 55°,6, et sa densité à 18 degrés à 0,7921. D'après lui, les alcalis sont sans action sur l'esprit pyro-acétique, sauf en présence de l'oxygène ; le chlorure de chaux le transforme en chlorure de carbone, et le chlore en un liquide pesant. L'analyse que M. Liebig donne de ce dernier se rapproche de la composition de l'acétone bichlorée.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIX, p. 208.

(2) C = 3, H = 0,5, O = 8.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. I, p. 223 (1832), et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIX, p. 146.

(4) C = 6, H = 0,5, O = 8.

Quelque temps après, M. Kane [1] fit connaître un grand nombre de dérivés de l'acétone. Mais il fut entraîné sans doute par la brillante découverte de M. Dumas, qui, par ses beaux travaux sur l'esprit de bois et sur l'éthal, publiés en commun avec M. Peligot, venait de transformer le nom d'*alcool* en un mot générique, en montrant que l'alcool vinique est le type d'un grand nombre de composés analogues [2]. M. Kane partit de l'idée que l'acétone appartenait à la même catégorie de corps, et fut par là conduit à mêler à des faits bien observés d'autres que les recherches ultérieures ont démentis, et à se tromper dans l'interprétation de diverses réactions. L'acétone était pour lui *l'alcool mésitique* $C^6H^{12}O^2$ [3]. En la traitant par l'acide chlorhydrique ou par le perchlorure de phosphore, il en dérivait le *chlorure de mésityle* décomposable par la potasse et fournissant l'*oxyde de mésityle* $C^6H^{10}O^2$. Avec l'acide sulfurique, elle lui fournissait l'acide mésitylsulfurique que Gerhardt a cherché en vain à reproduire.

M. Dumas, dans son second *Mémoire sur les types chimiques*, publié en commun avec M. Stas [4], s'élève déjà contre cette opinion et conclut de l'action qu'exercent sur l'esprit pyro-acétique la chaux potassée et le bichromate de potasse, que sa constitution est radicalement distincte de celle des alcools ordinaires. M. Liebig, également, combat la manière de voir de M. Kane [5].

Ce dernier a décrit encore, entre autres composés, un *acide mésitylphosphorique* et un hydrocarbure, le *mésitylène*, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur

---

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. XLIV, p. 473.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LVIII, p. 5; t. LXI, p. 193; t. LXII, p. 5.

(3) $C = 6$, $H = 0,5$, $O = 8$.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 113.

(5) *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 460.

l'acétone. MM. Plantamour ([1]), Cahours ([2]) et Hofmann ([3]) se sont occupés de cet hydrocarbure et de ses dérivés, et récemment M. Fittig, dans une série de Mémoires intéressants, publiés en collaboration avec MM. Storer, Brueckner, Furtenbach et Velguth ([4]), en a fait connaître la constitution et plusieurs dérivés remarquables, particulièrement les acides *mésitylénique*, *uvitique* et *trimésique*. Il a montré comment le mésitylène se dérive de l'acétone et comment il se rattache à la benzine, n'étant en définitive autre chose que de la benzine triméthylée. Malgré l'intérêt qui s'attache à cette série de composés, comme elle se relie à l'acétone d'une manière moins directe, nous ne nous y arrêterons pas ici.

M. Chancel a été le premier à rapprocher l'acétone de l'aldéhyde et à la considérer comme une sorte d'éther de ce corps ([5]). Il fut amené à cette manière de voir par la production des aldéhydes valérique et butyrique, production qu'il put constater dans la distillation sèche des valérates et des butyrates. Cette opinion fut admise d'abord par Gerhardt, qui fit valoir à son appui la décomposition de l'acétone par oxydation, qui fournit des acétates et des formiates.

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXI, p. 326.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 101, et 3e série, t. XXV, p. 40.

([3]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXI, p. 122.

([4]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 129; t. CXLVII, p. 1, 42 et 292; t. CXLVIII, p. 1.

([5]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 1580. — *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. XIII, p. 468. — M. Staedeler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 277) attribue cette idée à M. Loewig. Toutefois en remontant à la source (Loewig et Weidmann, *Annales de Poggendorff*, t. L, p. 299), nous nous sommes assuré que le chimiste allemand émet bien l'opinion que l'acétone pourrait être une combinaison d'oxyde de méthyle et d'oxyde d'acétyle, $C^2H^3O + C^4H^3O$; mais c'est pour la combattre, en attribuant cette constitution au *mésite* et en admettant, quoique avec réserves, que l'acétone est l'oxyde C^3H^6O d'un radical hydrocarboné C^3H^6.

Elle s'est appuyée ensuite sur la découverte des acétones mixtes faite en 1851 par M. Williamson [1]. Ce chimiste distingué a obtenu par la distillation d'un mélange des sels de chaux ou de potasse des acides acétique et valérique, le *méthylvaléryle*, montrant ainsi que les éléments qui composent les acétones, et par suite l'acétone ordinaire, sont empruntés à deux molécules différentes ou pareilles, dont l'une fournit la partie oxygénée du radical et l'autre la partie hydrocarbonée qui complète la molécule ; de telle façon que, pour l'acétone ordinaire, une molécule d'acétate de chaux est décomposée en mettant en liberté de l'acétyle et une autre en donnant du méthyle qui se combinent.

Beaucoup d'autres travaux, exécutés en partie depuis la publication de mes premières Recherches, sont venus donner à cette théorie une certitude aussi grande que celle que nous attribuons aux formules des corps les mieux connus. Ils ne l'ont modifiée que sur un point, c'est sur la constitution du radical d'acide et sur l'existence individuelle dans l'acétone des deux radicaux acide et alcoolique. Les beaux travaux synthétiques de MM. Berthelot [2], Wanklyn [3], Kolbe et Schmidt [4], venant à la suite de l'électrolyse des sels des acides gras opérée par M. Kolbe [5], ont amené les chimistes à admettre, dans les radicaux des acides monobasiques, l'existence d'un groupe carbonyle CO lié à un groupe hydrocarboné monoatomique. L'acétyle est d'après cela CH^3-CO. D'autre part, les diverses réactions et transformations de l'acétone indiquent que l'oxygène n'intervient pas pour rattacher le méthyle au groupe acé-

---

(1) *Chemical Society Quarterly Journal*, t. IV, p. 238, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 86.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXI, p. 463.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 42. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 234.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIX, p. 251.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 257.

tyle, de la manière dont cet élément réunit deux groupes hydrocarbonés, dans l'oxyde d'éthyle par exemple. En effet, l'oxyde d'éthyle se dédouble par l'action du perchlorure de phosphore ou de l'acide chlorhydrique par exemple, en fournissant du chlorure d'éthyle; tandis que le groupement carboné renfermé dans l'acétone n'est attaqué que par des réactions d'oxydation énergiques, comme celles qui sont capables de rompre les molécules hydrocarbonées elles-mêmes.

La constitution de l'acétone pourra donc être exprimée par le symbole

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

ou, ce qui revient au même,

$$C^2H^3O.\ CH^3.$$

Nous allons exposer, dans l'ordre dans lequel ils se sont produits, les divers travaux qui ont fixé l'opinion des chimistes sur la constitution des acétones, en commençant par ceux qui ont fait ressortir l'analogie de ces corps avec les aldéhydes, et en faisant suivre ceux, plus décisifs, qui ont porté sur la synthèse des acétones.

Peu de temps après la découverte faite par M. Bertagnini [1] des remarquables combinaisons que forment les aldéhydes avec les bisulfites alcalins, combinaisons si caractéristiques pour cette classe de composés, M. Staedeler [2] fit voir que l'acétone est aussi susceptible de s'unir aux mêmes réactifs en donnant un corps cristallin bien défini.

Plus tard, le même chimiste reconnut [3] que l'acétone forme avec l'ammoniaque une combinaison sirupeuse peu stable, qui se transforme à la longue, à la température

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXV, p. 179 et 268.
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXII, p. 246.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 305.

ordinaire, et plus rapidement à 100 degrés, en une base, l'acétonine $C^9H^{18}Az^2$, qui présente avec l'acétone C^3H^6O les mêmes rapports de composition qui rapprochent l'amarine $C^{21}H^{18}Az^2$ de l'hydrure de benzoyle C^7H^6O.

Nous ne mentionnerons pas les combinaisons sulfurées obtenues par M. Staedeler par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acétone saturée d'ammoniaque (thiacétonine) et par M. Hlasiwetz ([1]), en mélangeant de l'acétone, de l'ammoniaque aqueuse et du sulfure de carbone (carbothiacétonine). La composition de ces corps n'est pas encore établie d'une manière assez certaine, quoique la dernière paraisse n'être autre chose qu'un sulfocarbonate d'acétonine,

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C^9H^{18}Az^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}'' \\ CS \end{matrix}\right\} S^2$$

analogue au sulfocarbonate d'ammonium, qui se produit en même temps que du sulfocyanure d'ammonium par le mélange de l'ammoniaque aqueuse et du sulfure de carbone :

$$2CS^2 + 4AzH^3 = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} 2AzH^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\}'' \\ CS \end{matrix}\right\} S^2 + \left.\begin{matrix} CAz \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S$$

Un fait plus important et montrant d'une manière plus complète l'analogie de l'acétone et des aldéhydes, c'est la production de l'*acide acétonique*, qui prend naissance lorsqu'on mélange de l'acide cyanhydrique, de l'acétone et de l'acide chlorhydrique, par une réaction de tous points analogue à celle qui fournit l'acide formobenzoylique à l'aide de l'essence d'amandes amères.

M. Staedeler fait remarquer avec raison que la constitution de l'acide acétonique doit différer de celle de l'acide isomérique que l'on obtiendrait en remplaçant l'acétone par l'hydrure de propionyle. Regardant ces acides comme formés par la conjugaison de l'aldéhyde et de l'acide for-

---

([1]) *Journal für praktische Chemie*, t. LI, p. 357.

mique, il leur attribue les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}C(C^2H^5)O\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Ac. propionylformique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O - \left.\begin{matrix}C(CH^3)O\\CH^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide acetonique.}}$$

L'acide acétonique, ainsi que vient de le faire voir M. Morkownikoff (1), est identique avec l'acide oxyisobutyrique, avec l'acide diméthoxalique de M. Frankland, et très-probablement, ainsi que nous l'avions indiqué, M. Machuca et moi, avec l'acide butylactique de M. Wurtz. L'acide oxybutyrique est simplement isomérique avec l'acide acétonique (2).

Une autre réaction dans laquelle les acétones se comportent comme les aldéhydes est celle du perchlorure de phosphore, que j'ai étudiée et dont j'ai fait voir le sens (3). D'après M. Kane, l'action du perchlorure de phosphore, de même que celle de l'acide chlorhydrique, aurait fourni un chlorure de mésityle transformable en oxyde de mésityle par l'action de la potasse. Il y aurait eu là une réaction fort différente de celle que M. Cahours (4) avait observée entre l'essence d'amandes amères et le perchlorure de phosphore et dans laquelle ce chimiste éminent avait obtenu le chlorobenzol $C^7H^6Cl^2$. M. Chancel avait, de son côté, transformé, par la réaction du perchlorure de phosphore, le butyral en un chlorure C^4H^7Cl, à un atome de chlore. On verra plus bas le détail des expériences par lesquelles j'ai montré que l'acétone se comporte comme l'hydrure de benzoyle et en général comme les aldéhydes; car M. Wurtz a reconnu que l'aldéhyde vinique fournit, elle aussi, un chlorure $C^2H^4Cl^2$; ce dernier, ainsi que M. Beilstein l'a démontré depuis, est identique au chlorure d'éthyle chloré.

Les chlorures à un atome de chlore obtenus par

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVI, p. 339.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 1027.
(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 1013.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e serie, t. XXIII, p. 329.

MM. Kane et Chancel sont le produit d'une réaction secondaire et proviennent de la décomposition du chlorure à deux atomes de chlore. J'ai fait voir que, pour l'acétone ordinaire, le chlorure $C^6H^6Cl^2$, isomérique avec le chlorure de propylène, fournit dans diverses circonstances un chlorure C^6H^5Cl, qui est, lui, identique avec le propylène chloré.

La même réaction a été étendue au méthylbenzoyle et à d'autres acétones, parmi lesquelles je citerai le méthylbutyryle. En comparant les produits obtenus dans ce dernier cas avec le chlorure d'amyle chloré et avec le chlorovalérol (produit de l'action de $PhCl^5$ sur le valéral), j'ai trouvé des différences notables dans les points d'ébullition, différences qui prouvent que l'identité constatée par M. Beilstein entre le chlorure d'éthyle chloré et le chlorure d'éthylidène n'implique pas une identité générale entre les chlorures des éthers chlorhydriques et les dérivés à deux atomes de chlore des aldéhydes. Cette conséquence pouvait se déduire d'ailleurs des différences de constitution de ces corps telles que nous les entrevoyons maintenant.

En même temps que cette série de composés, j'en ai fait connaître quelques autres obtenus à l'aide de la réaction de M. Williamson : le méthylbenzoyle, premier exemple d'une acétone mixte appartenant à la fois à la série des acides gras et à celle des acides aromatiques, et le méthylbutyryle isomérique avec le valéral.

La simple distillation du butyrate de chaux qui avait déjà fourni à M. Chancel le butyral en même temps que la butyrone, donne aussi, d'après mes expériences (1), l'éthylbutyryle et le méthylbutyryle, nouveau rapprochement entre les acétones et les aldéhydes. Depuis lors, M. Limpricht (2) a reconnu qu'il se produit encore d'autres acétones mixtes d'un équivalent plus élevé et qu'il a appelées méthylbutyrone, éthylbutyrone, propylbutyrone et butylbutyrone.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 552.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 183; novembre 1858.

M. Fittig ([1]) a fait voir que la distillation des acétates fournit des résultats analogues, et donne, en même temps que l'acétone, la méthylacétone bouillant de 75 à 77 degrés et soluble dans l'eau, l'éthylacétone (90 à 95 degrés) difficilement soluble dans l'eau, et la Dumasine $C^6H^{12}O$ dont la découverte est due à M. Kane, et qui est insoluble dans l'eau. Les trois corps sont susceptibles de se combiner aux bisulfites alcalins ([2]).

L'action qu'exerce l'hydrogène naissant sur les aldéhydes et sur les acétones nous conduit encore à rapprocher ces deux classes de corps. M. Wurtz ([3]) ayant fait voir que l'oxyde d'éthylène, composé non saturé isomérique avec l'aldéhyde, et très-voisin de ce corps, est susceptible de fixer 2 H pour donner naissance à de l'alcool, j'ai pensé que l'hydrure de benzoyle pourrait donner lieu à une transformation analogue, et c'est en effet ce qui a lieu. L'hydrure de benzoyle fournit facilement de l'alcool benzylique ([4]). M. Wurtz ([5]), qui avait d'abord été empêché d'employer l'aldéhyde vinique par la pensée que la soude formée par la dissolution du sodium exercerait une action décomposante sur l'aldéhyde, a réussi néanmoins, bientôt après, à la transformer en alcool, soit en solution alcaline avec résinification d'une partie de l'aldéhyde, soit en solution acide.

En même temps, je constatai la transformation du valéral en alcool amylique et de l'acétone en un alcool ayant la composition de l'alcool propylique. En opérant sur d'autres

---

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 17; avril 1859.

([2]) D'après des expériences que je viens de faire, ces points d'ébullition devraient être quelque peu élevés; celui de la méthylacétone est situé vers 80 degrés et le produit n'est pas soluble dans l'eau en toute proportion. C'est ce qui résulte aussi des observations de MM. Pebal et Freund. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21, et *Sitzungsberichte der K. Akademie der Winenschaften zu Wien*, t. XXXIX, p. 845, et t. XLI, p. 499.)

([3]) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 177.

([4]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 53.

([5]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 915.

acétones encore, la butyrone par exemple, je reconnus que la réaction était générale.

MM. Bouis et Carlet ([1]) ont également transformé l'hydrure d'œnanthyle en acétate d'œnanthyle par l'action de l'acide acétique et du zinc sous pression.

Enfin M. Linnemann ([2]) a fait voir que la benzophénone, elle aussi, peut fixer 2H (et non 4H comme il l'avait d'abord indiqué), et fournir un alcool auquel ce chimiste a donné le nom de *benzhydrol*.

La réaction est donc tout à fait générale : la différence entre les acétones et les aldéhydes, à ce point de vue, ne réside que dans les propriétés des alcools formés. Les alcools dérivés des aldéhydes sont identiques avec les alcools des fermentations ([3]) et avec ceux que l'on peut dériver des hydrocarbures C^nH^{2n+2} par l'action du chlore suivie de celle de l'acétate d'argent, puis de la potasse ([4]).

Les alcools dérivés des acétones ont une constitution différente et des propriétés qui les séparent nettement des alcools normaux. Par oxydation, ils régénèrent les acétones qui leur ont donné naissance, et ne sont pas susceptibles de fournir des acides ayant même nombre d'atomes de carbone qu'eux. Cette incapacité de fournir des acides est d'ailleurs la seule réaction qui différencie les acétones des aldéhydes. On peut se l'expliquer aisément à l'aide des formules rationnelles que tous les faits s'accordent à assigner à ces corps ; en effet, d'après ce que nous savons maintenant, c'est la présence du groupement $(CO^2H)'$ qui imprime à un composé organique non azoté le caractère acide.

([1]) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV p. 353.

([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 229 (1863).

([3]) M. Boutlerow vient toutefois de montrer qu'un alcool tertiaire, le triméthylcarbinol, se forme dans la fermentation en même temps que les alcools normaux.

([4]) Pelouze et Cahours, *Bulletin de la Société Chimique*, t. V, p. 228 et 408 (1863). — Schorlemmer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 103.

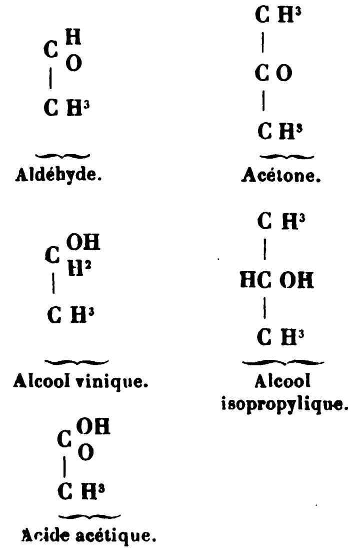
Autant la combinaison renferme de groupes pareils, autant elle contient d'hydrogènes basiques, ou susceptibles de faire échange avec les oxydes métalliques. On sait d'ailleurs que lorsqu'on introduit CO^2H dans un composé (par la fixation de CAzH, ou le remplacement de I par CAz, et par l'action consécutive de la potasse, ou encore par l'action du potassium et de l'acide carbonique), ce composé devient un acide monobasique s'il était neutre, un acide bibasique s'il était monobasique, et ainsi de suite.

M. Wurtz a énoncé, il y a longtemps déjà, l'idée que les acides gras sont tous de l'acide formique, dans lequel H est remplacé par les groupes $CH^3, C^2H^5, \ldots, C^nH^{2n+1}$. On peut généraliser encore cette vue si remarquable, en disant que tous les acides monobasiques et polybasiques sont constitués par des groupes hydrocarbonés, dans lesquels un certain nombre d'atomes d'hydrogène sont remplacés par le résidu monoatomique de l'acide formique $(CO^2H)' = CHO^2H - H$, ou de l'acide carbonique

$$(CO^2H)' = CO(OH)^2 - OH.$$

Quant au groupe $(CH^2OH)'$, il communique aux composés qui le renferment le caractère alcoolique, c'est-à-dire qu'un des atomes d'hydrogène qu'il contient a toutes les propriétés de l'hydrogène qui, dans l'alcool, est remplaçable soit par un radical d'acide, soit par un atome de potassium, etc. On voit, par ces considérations, le jour que l'emploi des formules de constitution développées peut jeter, non-seulement sur le mode possible de formation des composés, mais même sur un certain nombre de leurs propriétés essentielles. Ainsi l'inspection seule des formules suivantes fait comprendre comment l'alcool propylique est susceptible de fournir par oxydation une aldéhyde et un acide, tandis que l'alcool isopropylique régénère simplement une acétone, qui ne peut pas donner un acide par fixation directe de O. Pour constituer dans l'acétone le groupe CO^2H, il faut

qu'un groupe méthylique soit de nouveau séparé du carbonyle, ce qui donne lieu à la formation des acides acétique et formique, comme le montre l'expérience ; ou bien il faudrait qu'une molécule méthylique fût oxydée, et c'est ce qu'on sait être fort difficile :



En même temps que l'alcool isopropylique, il se produit par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone un corps d'une constitution plus compliquée résultant, d'après ma manière de voir, de l'union de deux molécules d'acétone ayant fixé chacune H et étant ainsi devenues une sorte de radical monoatomique. Le composé ainsi formé avait été obtenu d'abord par M. Fittig [1], dans l'action du sodium sur l'acétone; mais sa nature et sa composition avaient été méconnues. Plus tard, M. Staedeler [2], ayant répété l'expérience de M. Fittig, a isolé un produit caractérisé par la propriété de former un hydrate cristallisé en

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 23 (1859).
[2] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 277 (1859).

belles tables, et auquel il a donné pour ce motif le nom de *pinakone* (de πιναξ, tableau). Toutefois, M. Staedeler attribue à l'hydrate la formule

$$C^{12}H^{12}O^{2} + 14\,Aq\ (^{1}),$$

et considère la pinakone elle-même $C^{12}H^{14}O^{4}$ comme renfermant 2 HO. D'après lui, elle se formerait par désoxygénation de l'acétone et serait l'hydrate d'un composé $C^{12}H^{12}O^{2}$. Il serait difficile d'admettre l'existence d'un hydrate au sens propre du mot, distillant à 180 degrés; de plus, le mode de formation que j'ai indiqué est extrêmement simple et s'accorde parfaitement avec les propriétés de la pinakone. D'ailleurs, dans beaucoup de réactions dans lesquelles l'hydrogène se fixe ainsi par addition directe, on remarque la formation de produits à molécule double et dans lesquelles l'hydrogénation a été moins complète.

C'est ce qu'a trouvé, depuis la première publication de mon travail, M. Linnemann ([2]) pour la benzophénone, qui lui a fourni un corps auquel il a donné le nom de *benzopinakone*, en même temps que le benzhydrol. M. Zinin ([3]) avait obtenu déjà précédemment, par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, sur l'hydrure de benzoyle, l'*hydrobenzoïne* $C^{14}H^{14}O^{2}$, dont la formation, analogue à celle de la pinakone, est exprimée par l'équation

$$2\,C^{7}H^{6}O + 2\,H = C^{14}H^{12}O^{2}.$$

Les propriétés de la pinakone sont celles d'un alcool diatomique; on peut dire qu'elle est à l'hexylglycol normal, ce que l'alcool isopropylique est à l'alcool propylique. Son

---

([1]) C = 6, H = 1, O = 8.

([2]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 229, et t. CXXXIII, p. 1.

([3]) *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 125 (1862).

mode de formation lui assigne une constitution qui peut être indiquée par le symbole

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ | \qquad | \\ HOC - COH \\ | \qquad | \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

Synthèses de l'acétone. — MM. Pebal et Freund ([1]) ont réussi à obtenir de l'acétone en faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, et à donner ainsi une démonstration directe de l'hypothèse de M. Chancel :

$$2(C^2H^3OCl) + (CH^3)^2Zn = Cl^2Zn + 2C^3H^6O.$$

La synthèse que j'ai réalisée ([2]) par l'action du chloracétène sur l'esprit de bois sodé conduit à la même conclusion. En effet le chloracétène, en présence de l'eau, régénère de l'aldéhyde, l'atome de chlore qu'il renferme s'échangeant contre HO. Avec l'alcool méthylique sodé, Cl s'échange contre CH^3O :

$$\begin{array}{c} CH \\ | \\ C\,Cl \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C\,^O \end{array} + H\,Cl$$

$$\begin{array}{c} C\,H^3 \\ | \\ C\,Cl \end{array} + \left.\begin{array}{c} C\,H^3 \\ Na \end{array}\right\} O = \begin{array}{c} C\,H^3 \\ | \\ C\,O \\ | \\ C\,H^3 \end{array} + Na\,Cl$$

M. Wanklyn ([3]) a, si l'on peut s'exprimer ainsi, du même coup constitué le radical d'acide et y a combiné le radical alcoolique, en faisant agir l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle. Il a obtenu par ce procédé la propione, et, sans doute, le sodium-méthyle fournirait, de la même manière, l'acétone ordinaire.

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 930.

([3]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 256.

Enfin M. Linnemann [1] et M. Oppenheim [2] ont montré que le propylène bromé et le propylène chloré sont susceptibles de régénérer l'acétone, soit par l'action de l'acide hypochloreux aqueux et de l'oxyde de mercure, soit par celle de l'acétate de mercure en présence de l'acide acétique, soit enfin par celle de l'acide sulfurique. Dans ces circonstances, le propylène bromé ou chloré se comporte comme le choracétène et échange Cl contre HO.

Nous avons aussi constaté, M. Ladenburg et moi [3], que le bromure que l'on peut obtenir par l'action du perbromure ou du chlorobromure de phosphore sur l'acétone, est capable d'échanger 2 Br contre O et de revenir ainsi à son composé générateur par la simple action de l'eau. La même transformation se fait en produisant d'abord, par l'action du benzoate d'argent sur ce bromure, le composé de M. Oppenheim

$$C^3H^6(C^7H^5O^2)^2$$

qui, par la saponification, fournit de l'acétone.

Pour compléter ce résumé des travaux qui ont porté sur les acétones, il faut mentionner encore les recherches de M. Linnemann [4], relatives à l'action du brome sur l'acétone. Ce chimiste a fait voir que l'acétone convenablement refroidie peut fixer 2 Br et donner un composé très-peu stable, qui se détruit en donnant de l'épibromhydrine et de l'acroléine.

Citons aussi la synthèse, exécutée par M. Wischin [5], d'acétones des acides bibasiques, au moyen des chlorures phtalique ou succinique et du zinc-éthyle.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 122 (1866).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 354 (1867).

(3) *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. VIII, p. 146.

(4) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 307.

(5) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 259 (1867).

DÉDUCTIONS THÉORIQUES.

Toutes les réactions et les transformations diverses que nous venons de passer en revue s'accordent pour assigner à l'acétone une constitution exprimée par la formule

$$CH^3 - CO - CH^3;$$

ce symbole doit indiquer que ce corps renferme deux groupes méthyle unis par un atome de carbone, dont la saturation est complétée par un atome d'oxygène. Il nous reste à montrer les conséquences que l'on peut déduire de là, relativement à la constitution d'un grand nombre de composés, et particulièrement de ceux qui renferment trois atomes de carbone formant une chaîne continue ([1]).

Mais d'abord, jusqu'à quel point de telles conclusions sont-elles légitimes et quel degré de certitude peut-on leur attribuer?

L'un des faits qui ont été mis le mieux en lumière par les nombreux travaux qui ont enrichi dans ces dernières années nos connaissances en chimie organique, c'est la tendance qu'ont certains groupements d'atomes, et particulièrement les groupements carbonés, à conserver leur arrangement primordial, et à se prêter à un grand nombre de réactions qui, tout en enlevant ou en ajoutant certains éléments secondaires, laissent intact ce qui constitue le noyau fondamental, de telle sorte qu'il est possible de reproduire, après toute une série de transformations, le composé primitif. Il n'en n'est pas de même dans toute espèce de réac-

---

([1]) Nous excluons par là les combinaisons, comme l'oxyde méthyléthylique

$$O\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

ou l'acétate de méthyle

$$O\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

dans lesquelles deux groupes hydrocarbonés sont reliés entre eux par l'intermédiaire de l'oxygène.

tion : des agents trop énergiques peuvent attaquer le noyau lui-même, et alors il devient souvent impossible de régénérer le corps qui a servi comme point de départ.

Il est donc naturel d'admettre entre les atomes qui constituent un composé, et spécialement entre les atomes de carbone, certaines liaisons invariables ou au moins capables de résister à un grand nombre d'actions, liaisons qui répondent aux relations de saturation des atomes les uns par les autres, et que les formules rationnelles peuvent exprimer, sans avoir pour cela la prétention d'indiquer la situation des atomes dans l'espace. Il est naturel aussi de conclure de la constitution d'un corps à celle des dérivés qu'on peut en obtenir par des réactions qui ne sont pas de l'ordre de celles qui disloquent la molécule (telles que les actions oxydantes énergiques, et, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot pour certains cas particuliers, les actions hydrogénantes énergiques).

Mais quel droit aura-t-on de croire qu'une réaction donnée n'a pas changé la disposition moléculaire? On ne pourra pas l'admettre, dans un cas quelconque, d'une manière absolue. Toutefois il y aura une probabilité très-grande en faveur de cette supposition, et équivalant presque à la certitude, lorsqu'il sera facile de remonter au composé primitif, par une réaction inverse de celle qui a produit le dérivé.

Ainsi, par exemple, on a le droit d'admettre, jusqu'à preuve du contraire, que l'acétone et l'alcool isopropylique ont une grande analogie de constitution, puisque l'on peut passer du premier corps au second par simple fixation d'hydrogène, et revenir du second au premier par une oxydation modérée. Dans l'action du sodium sur le méthylchloracétol, au contraire, on met en liberté un propylène, qui, par fixation directe du chlore, ne régénère pas le méthylchloracétol. On est donc bien forcé d'admettre qu'il y a eu, dans ce cas, transposition des atomes.

On trouvera peut-être qu'il y a quelque chose d'artifi-

ciel dans cette distinction entre les réactions faciles et celles qui sont plus difficiles à réaliser, entre celles qui peuvent se produire directement et celles qui exigent de longs détours. A un certain point de vue, cela est vrai; mais il ne faut pas oublier que ce qui caractérise spécialement la chimie organique, c'est l'étude de transformations délicates, n'allant généralement pas jusqu'à la séparation totale des atomes qui constituent les composés, et exigeant par conséquent des réactions ménagées. Nous pouvons nous imaginer beaucoup de combinaisons organiques comme étant dans une sorte d'état d'équilibre instable : il nous est possible de les écarter quelque peu de cet état sans les empêcher d'y revenir; mais si l'écart dépasse une certaine limite, le composé se précipite vers un état d'équilibre plus stable, et le travail nécessaire pour le ramener au premier état devient beaucoup plus grand.

Une autre considération peut servir à augmenter le degré de certitude de ces déductions relatives à la constitution des composés, c'est l'étude comparative des divers cas d'isomérie que l'hypothèse de la saturation réciproque des atomes nous permet de prévoir; cette hypothèse, en effet, limite d'une manière très-notable le nombre des composés isomériques qu'il est possible de construire théoriquement avec un nombre donné d'atomes. C'est ainsi qu'elle nous indique que les carbures saturés obtenus par synthèse au moyen des carbures monoatomiques normaux, $C^2H^5.C^2H^5$ et $CH^3.C^3H^7$, par exemple, sont identiques, et c'est ce que l'expérience a vérifié jusqu'ici, quoique des recherches plus étendues sur ce point soient désirables pour une démonstration complète. C'est ainsi encore qu'elle fait prévoir l'identité des acétones telles que le méthylcaproyle et l'acétylamyle, qui ont été comparées par M. Popoff [1] et dont les propriétés se confondent en effet. L'étude de ces

[1] *Bulletin de la Société Chimique*, 4e série, t. V, p. 36.

isoméries, longue et compliquée, dès qu'il s'agit de composés d'un ordre quelque peu élevé, a pourtant été au moins commencée pour un assez grand nombre de cas. Les résultats obtenus jusqu'ici se sont accordés pleinement avec les prévisions, et, chose capitale, on ne connaît pas encore d'exemple de substances isomères en nombre plus considérable que ne l'indiquerait la théorie atomique.

Nous n'oublierons pas néanmoins que la simple action de la chaleur suffit quelquefois pour transformer un composé en son isomère : ainsi, par exemple, le bromure d'éthylidène se métamorphose en bromure d'éthylène (Carius). Ce sera une raison de plus pour être circonspect dans les conclusions que nous pourrons tirer de la constitution d'un corps relativement à celle de ses dérivés ; mais non pas un motif pour nous priver du jour que cette étude peut jeter sur les transformations des corps, et du secours que les formules rationnelles de constitution apportent, non-seulement à la mémoire, mais encore à l'imagination pour les travaux de recherches.

Nous ajouterons encore qu'autant ces formules développées nous paraissent utiles et même nécessaires, lorsqu'il s'agit d'étudier la constitution des corps, autant leur emploi nous semble fastidieux et fatigant pour l'esprit, lorsqu'il n'est question que de ces réactions simples qui, comme nous le disions plus haut, n'altèrent pas la constitution du groupe fondamental. Dans ces cas, les formules typiques et la considération des radicaux reprennent les droits que leur simplicité et leur élégance leur ont acquis depuis longtemps.

Nous allons donc, partant de la constitution de l'acétone exprimée par le symbole $CH^3-CO-CH^3$, et nous aidant de quelques considérations accessoires, chercher à établir la constitution d'un certain nombre de ses dérivés, ou de corps qui sont en relation avec eux [1]. Nous serons obligés de faire

---

[1] La plupart des formules de constitution qui sont resumées ici ont

dans ce qui suit ce que l'on a appelé quelquefois, avec une intention de reproche, de l'algèbre chimique. Pourtant, ce n'est pas une simple hypothèse sur le groupement des atomes qui se trouve exprimée par les formules; ce sont d'ordinaire plusieurs modes de génération distincts, et en outre les propriétés les plus caractéristiques des composés. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la présence du groupe CO^2H fait du composé dans lequel il entre un acide; celle du groupe CH^2OH en fait un alcool. La présence simultanée des deux indique que le corps en question appartient à cette classe d'acides qui ont donné lieu à de si longues discussions, et à de si remarquables expériences de la part de MM. Wurtz, Kolbe, Kekulé, etc., et dont la nature, ainsi qu'il est maintenant parfaitement établi, participe de celle des acides et de celle des alcools. Nous entrevoyons ainsi la double influence de la nature des atomes et de leur arrangement sur les propriétés des corps, et quand cette influence aura été étudiée d'une manière plus complète et étendue à un plus grand nombre d'éléments, il n'est pas douteux que l'inspection des formules nous en dira plus long encore sur les propriétés des corps qu'elles représentent.

On pourrait croire à première vue que, dans toutes ces considérations, le côté important de la thermochimie est complétement négligé. Nous ne le pensons pas. Il peut et il doit y avoir accord complet entre ces deux manières d'envisager la question. La quantité de chaleur dégagée ou absorbée pour l'introduction d'un groupement atomique à une certaine place d'un composé doit être différente de la quantité absorbée ou dégagée pour introduire le même groupement à une autre place. En parlant de *place*, nous ne voulons entendre, comme toujours, qu'une relation de satu-

---

déjà été indiquées soit par nous-même, soit par MM. Erlenmeyer, Wislicenus, Buff, Dossios, Darmstaedter, et particulièrement par M. Wichelhaus dans son intéressant Mémoire sur les acides à trois atomes de carbone (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 1).

ration réciproque. Plus la place sera différente, plus la quantité de chaleur dégagée ou absorbée sera elle-même différente, plus aussi les propriétés physiques et quelques-unes des propriétés chimiques des isomères seront éloignées. C'est ainsi que l'on peut prévoir presque à coup sûr que la chaleur de combustion de l'alcool amylique, dont la stabilité est plus grande, dont la densité est plus forte, dont le point d'ébullition est plus élevé, sera moindre que celle de l'hydrate d'amylène. Il en serait de même, sans doute, à l'égard de l'iodure d'amyle et de l'iodhydrate d'amylène, etc. L'étude comparée de ces relations thermiques et des relations de constitution permettront peut-être de donner une valeur encore plus grande aux formules de constitution, car il n'est pas impossible que de cette étude ressorte la connaissance des lois qui régissent les quantités de chaleur dégagées ou absorbées pour la formation des divers groupements atomiques, et même de celles qui lient les propriétés physiques des corps à ces quantités de chaleur et à la nature des éléments constituants.

Pour le moment, les formules de constitution ne prétendent pas exprimer autant de choses à la fois, et nous croirons qu'elles ont une grande valeur déjà, si, comme cela est en réalité, elles nous indiquent à la fois la composition des corps, les diverses voies par lesquelles on peut arriver à leur synthèse, et leurs propriétés les plus importantes.

Alcool isopropylique,

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C^{OH}_{H} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

— Cette constitution se déduit immédiatement de celle de

l'acétone, dont l'alcool isopropylique se dérive par fixation directe de H^2. La précédente formule met en évidence la différence qui existe entre les isoalcools et les alcools primaires, et montre comment ces derniers peuvent fournir, par oxydation d'abord, une aldéhyde, puis un acide, tandis que les premiers peuvent seulement régénérer l'acétone dont ils dérivent. (*Voir* plus haut p. 323.)

Méthylchloracétol et propylène chloré. — L'acétone échangeant O contre Cl^2 pour fournir le méthylchloracétol, ce dernier doit avoir pour formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et, par suite, le propylène chloré, qui s'en dérive par l'action de la potasse:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

Comme ce dernier corps est identique à celui qui se dérive du chlorure de propylène, nous pouvons en conclure que le propylène est

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

et le *chlorure de propylène,*

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Cette dernière formule s'appuie encore sur la transformation du chlorure de propylène en *propylglycol*, et du propylglycol en *acide lactique* :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ COH.H & & COH.H \\ CH^2.OH & & CO.OH \\ \text{Propylglycol.} & & \text{Acide lactique.} \end{array}$$

Cette dernière formule est vérifiée par de nombreuses expériences, et particulièrement par la synthèse qu'a réalisée M. Wislicenus ([1]), au moyen du chlorure de MM. Wurtz et Frapolli, et du cyanure de potassium, ainsi qu'avec l'acide cyanhydrique, l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde, surtout lorsqu'on met cette synthèse en regard de celle de l'acide *sarcolactique*, dérivé de la monochlorhydrine du glycol, et qui assigne à cet acide la formule

$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ CH^2 \\ CO.OH \\ \text{Acide sarcolactique.} \end{array}$$

Acide pyruvique. — Ce corps, fournissant de l'acide lactique ordinaire par simple fixation d'hydrogène ([2]), doit avoir pour constitution

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 1.

([2]) Wislicenus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 225.

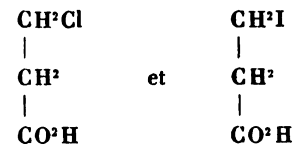
Acide chloropropionique. — L'acide propionique a pour formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

L'acide bromopropionique, qui en dérive par l'action directe du brome, doit être, puisqu'il fournit de l'acide lactique par substitution de OH à Br,

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C{}^{H}_{Br} \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

L'acide chloropropionique doit avoir une constitution analogue. Quant à l'acide β-chloropropionique et à l'acide iodopropionique, dérivés de l'acide glycérique, ils doivent être

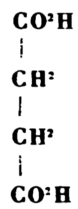


D'après M. Wichelhaus ([1]), le premier fournit par l'action des cyanures l'acide succinique ordinaire, l'acide chloropropionique ordinaire donnant naissance à un *acide succinique* nouveau, dont la constitution doit être sans doute exprimée par le symbole

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.CO^2H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

([1]) *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. III, p. 247. — *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 98.

tandis que l'acide succinique ordinaire, qui peut aussi se dériver du bromure d'éthylène (Simpson), a pour formule



Glycérine. — La constitution de la glycérine doit être exprimée par la formule



En effet, on peut en dériver l'alcool isopropylique et l'acide glycérique (et ce dernier donne l'acide β-chloropropionique); d'autre part, on n'a pas réussi à dériver la glycérine d'un bromure

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CBr^2 \\ | \\ CH^2Br \end{array}$$

L'*acide glycérique* sera naturellement

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

La *monochlorhydrine*, d'après M. Buff [1], donne le

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supp., t. V. p. 247.

propylglycol par substitution de H à Cl; elle sera donc

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

La *dichlorhydrine*, qui, d'après le même chimiste, se transforme en alcool isopropylique par la même substitution, doit être

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

La *trichlorhydrine*, ou trichlorure d'allyle, sera

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

et la tribromhydrine aura une formule correspondante.

Nous passons maintenant aux acides qui sont en relation avec l'acide glycérique.

L'*acide carbacétoxylique* de M. Wichelhaus a été obtenu en traitant l'acide β-chloropropionique, dérivé de l'acide glycérique, par l'oxyde d'argent; sa constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Il est en effet monobasique et réductible en acide pyruvique, comme l'acide sarcolactique est réductible en acide propionique.

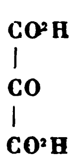
Son isomère, l'*acide malonique*, qui est bibasique, ne peut être que

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

L'acide tartronique ne peut s'écrire que

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ C\begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix} \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

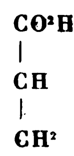
et l'acide *mésoxalique*, enfin, ne peut être formulé que



Ce dernier doit pouvoir se transformer en acide tartronique par fixation d'hydrogène.

Il nous reste à parler d'un certain nombre de composés non saturés, dont les constitutions sont plus douteuses que les précédentes, à cause des places variables qui peuvent rester libres par suite de la saturation incomplète de certains atomes.

Il est probable que l'*acide acrylique* est constitué de la manière suivante :

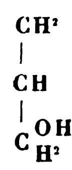


Il est susceptible de donner, par fixation directe de 2 atomes de brome, un acide bibromopropionique; mais ce dernier est probablement différent de celui qu'on obtient par l'ac- directe du brome sur l'acide propionique.

Si la formule précédente appartient à l'acide acrylique, celle de l'*acroléine* sera

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ C{}^{O}_{H} \end{array}$$

et celle de l'*alcool allylique* devra être



S'il était vrai, comme il a été dit, que l'alcool allylique se changeât en alcool isopropylique par fixation d'hydrogène, il y aurait lieu de remplacer cette formule par cette autre :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

Mais, d'une part, cette transformation paraît au moins douteuse, et, d'autre part, on ne comprendrait plus bien les relations existant entre l'alcool allylique, l'acroléine et l'acide acrylique.

On aurait pour l'iodure d'allyle les formules

$$\begin{array}{lcl} CH^2 & & CH^2 \\ | & & | \\ CH & \text{ou} & CHI \\ | & & | \\ CH^2I & & CH^2 \end{array}$$

La première s'accorderait avec celle qu'assigne au chlorure d'allyle sa transformation, par l'action de l'acide sulfurique, en propylglycol chlorhydrique [1].

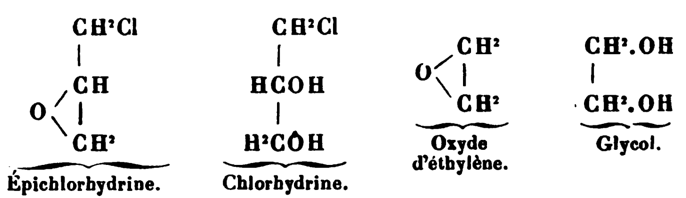
---

[1] Oppenheim, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 355.

D'une manière comme de l'autre, le tribromure d'allyle serait

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CHBr\ (^1) \\ | \\ CH^2Br \end{array}$$

L'*épichlorhydrine*, qui est à la chlorhydrine ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol, peut être représentée par le symbole



Le *glycide*, qui, dans un certain nombre de réactions, par exemple celle du perchlorure de phosphore, dans laquelle il donne la trichlorhydrine, se comporte à la fois comme un alcool monoatomique et comme un oxyde, doit être

$$\begin{array}{l} H^2COH \\ \quad | \\ O \langle \begin{array}{l} CH \\ | \\ CH^2 \end{array} \end{array}$$

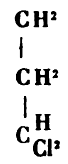
Le *glycide dichlorhydrique* est peut-être

$$\begin{array}{lcl} CH^2Cl & & CH^2Cl \\ | & & | \\ CCl & \text{ou} & CH \\ | & & | \\ CH^2 & & CHCl \end{array}$$

Il est différent du chlorure d'acroléine de M. Geuther,

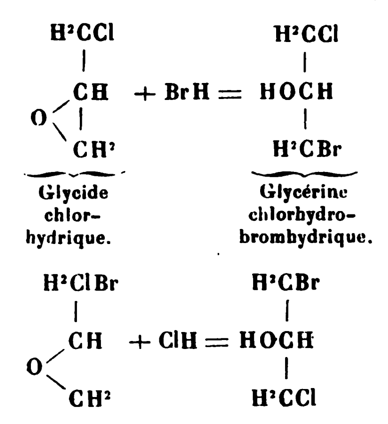
(¹) Des différences ont été signalées entre la tribromhydrine et le tribromure d'allyle; mais il est probable qu'une comparaison plus attentive ferait reconnaître qu'elles étaient dues à un manque de pureté de l'un ou l'autre des produits.

dont la formule doit être



d'après son mode de génération.

La formule que nous avons assignée à l'épichlorhydrine et, par suite, à l'épibromhydrine permet de comprendre comment, ainsi que l'a fait voir M. Reboul ([1]), la glycérine chlorhydrobromhydrique obtenue par fixation de l'acide bromhydrique sur le glycide chlorhydrique est identique à la glycérine bromhydrochlorhydrique, obtenue par fixation de l'acide chlorhydrique sur le glycide bromhydrique :



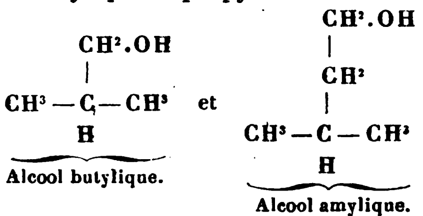
Enfin l'*allylène* est probablement, en raison de sa dérivation du propylène bromé,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH \end{array}$$

On pourrait prolonger cette énumération en passant à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LX, p. 28 et 32.

des composés renfermant un nombre plus grand d'atomes de carbone, et dans la structure desquels il est démontré ou probable qu'il entre un groupe isopropyle. Nous ne citerons que les alcools butylique et amylique de fermentation, qui, d'après M. Erlenmeyer, seraient des alcools méthylique et éthylique isopropylés :



Ce qui donne un appui à cette opinion, c'est que M. Boutlerow ([1]) est parvenu à obtenir par l'action de l'acide hypochloreux sur le butylène dérivé du triméthylcarbinol, et par celle de l'hydrogène naissant sur la chlorhydrine ainsi produite, un alcool butylique, qu'il considère comme identique avec l'alcool de fermentation, et auquel il assigne, d'après son mode de génération, la formule que nous avons indiquée. D'ailleurs l'oxydation de cet alcool fournit l'acide isobutyrique que M. Morkownikoff a préparé en partant du cyanure d'isopropyle. D'autre part, l'oxydation de l'amylène fournit de l'acétone, ce que l'on comprendrait difficilement, si cet hydrocarbure ne renfermait pas déjà un groupe isopropyle. D'ailleurs, MM. Frankland et Duppa ([2]) ont obtenu, par l'action de l'iodure d'isopropyle sur l'éther sodacétique, un acide qui paraît être identique avec l'acide valérique.

En terminant, nous ferons remarquer l'accord qui règne entre toutes ces formules et la simplicité de l'hypothèse qui sert de base à ces déductions. Pour quelques composés, une seule réaction, un seul mode de formation, nous ont

---

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 1.
([2]) *Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 102.

servi à établir leur constitution. Pour un beaucoup plus grand nombre d'autres, plusieurs réactions différentes, plusieurs modes de synthèse auraient pu donner des résultats contradictoires, si l'hypothèse dont nous sommes parti n'avait pas un fondement réel. Il nous semble qu'il y a là, sinon une preuve au sens strict, au moins ce qu'on pourrait appeler un commencement de preuve, et qu'une théorie qui permet de coordonner les faits avec autant de simplicité et de clarté, et qui les a fait prévoir dans un grand nombre de cas, mérite tout au moins de subir cette épreuve dangereuse, d'être poussée à ses dernières conséquences.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ACÉTONES.

M. Cahours [1] a montré que l'hydrure de benzoyle est transformé par l'action du perchlorure de phosphore en chlorobenzol $C^7H^6Cl^2$, un atome d'oxygène étant remplacé par deux atomes de chlore. D'un autre côté, M. Chancel [2] a obtenu, en traitant le butyral de la même manière, un chlorure ne renfermant qu'un atome de chlore C^4H^7Cl. L'acétone devait-elle fournir un produit analogue au chlorobenzol ou au chlorure de M. Chancel ?

L'expérience a prouvé qu'il se produit à la fois les corps correspondant à ces deux composés.

On introduit dans une fiole une certaine quantité de perchlorure de phosphore. Le bouchon de la fiole est traversé par deux tubes : l'un surmonté d'un entonnoir et recourbé à l'intérieur du vase, de manière qu'une partie du

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 329 (1848).

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1023, et t. XX, p. 869 (1844 et 1845).

liquide qu'on y verse reste dans le tube pour le fermer; et l'autre recourbé deux fois à angle droit, et plongeant dans un matras à long col refroidi avec de la glace ou avec un mélange réfrigérant. L'acétone est versée peu à peu sur le perchlorure. Une action très-vive se produit d'abord, et l'on voit se dégager des fumées d'acide chlorhydrique. Peu à peu, l'intensité de la réaction se calme, et, à la fin, il faut compléter cette dernière en chauffant doucement la fiole. Il est bon de ne pas élever la température assez haut pour faire distiller dans le récipient une quantité notable du produit, et de s'arrêter dès que le col de la fiole atteint la température de 50 à 60 degrés.

Quand tout le perchlorure de phosphore a disparu, on traite séparément par l'eau le mélange resté dans la fiole et la quantité relativement moindre du liquide condensé dans le récipient. Ce dernier produit est formé d'une petite quantité d'oxychlorure de phosphore entraîné par l'acide chlorhydrique et par les vapeurs des autres liquides, mélangé avec de l'acétone et avec les deux chlorures qui ont pris naissance dans la réaction. L'un de ces corps étant très-volatil, il faut avoir soin de refroidir le matras à long col, quand on y verse l'eau pour décomposer l'oxychlorure de phosphore, et de prolonger le contact assez longtemps pour que cette décomposition soit complète malgré la basse température.

La décomposition achevée, on décante l'eau acide du liquide surnageant à l'aide d'une pipette effilée, et on lave encore deux ou trois fois avec de l'eau refroidie. Puis on dessèche le produit avec du chlorure de calcium fondu et on le distille. Il commence à bouillir vers 25 degrés, et la plus grande partie passe entre cette température et 30 degrés. Le thermomètre s'élève ensuite jusque vers 70 degrés, température à laquelle on recueille une certaine quantité d'un autre produit. Deux ou trois distillations suffisent pour séparer ces deux corps.

Le deuxième a été obtenu en quantité beaucoup plus considérable en versant par petites portions, dans une grande fiole remplie d'eau, le liquide resté dans le vase dans lequel s'était faite la réaction du perchlorure sur l'acétone, décantant la liqueur acide de la matière huileuse indécomposable par l'eau, qui reste au fond de la fiole, après la décomposition complète de l'oxychlorure, lavant à plusieurs reprises, séchant avec du chlorure de calcium et distillant. Presque tout le liquide ainsi isolé passe entre 70 et 75 degrés, et après deux ou trois distillations on peut le regarder comme pur.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée...............	0^{gr},466
	Acide carbonique...............	0,557
	Eau........................	0,232
II.	Matière employée...............	0,3185
	Acide carbonique...............	0,374
	Eau........................	0,1545
III.	Matière employée...............	0,232
	Chlorure d'argent...............	0,589

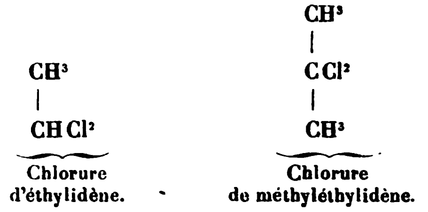
ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^3H^6Cl^2$
C....	32,61	32,02	»	31,85
H....	5,33	5,38	»	5,30
Cl....	»	»	62,80	62,83

On a trouvé sa densité à 0 degré = 1,117. Point d'ébullition, 70 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,08. La théorie exige 3,92 pour la formule $C^3H^6Cl^2$ = 2 vol. Voici les nombres donnés par l'expérience :

Poids du ballon................	36^{gr},730
Poids du ballon plein de vapeur...	37^{gr},528
Capacité du ballon.............	361^{cc}
Température de la balance........	12°
Hauteur barométrique...........	765^{mm}
Température du bain............	148°
Air restant....................	1^{cc}

Ces résultats assignent au chlorure analysé la formule $C^3H^6Cl^2$ et montrent qu'il est à l'acétone ce que le chlorobenzol est à l'hydrure de benzoyle. Il est d'ailleurs isomérique avec le chlorure de propylène, qui bout de 95 à 98 degrés et dont les réactions sont entièrement différentes, ainsi qu'on le verra plus loin. L'acétone étant considérée comme le méthylacétyle, on pourra l'appeler par analogie *méthylchloracétol*; on pourrait encore le nommer chlorure de méthyléthylidène, pour rappeler à la fois sa constitution et son analogie avec le chlorure d'éthylidène découvert par M. Wurtz :



Quant au chlorure plus volatil, nous y trouvons l'analogue du corps découvert par M. Chancel ; en effet, en analysant la partie bouillant entre 25 et 30 degrés, on a trouvé :

		gr
I.	Matière	0,177
	Acide carbonique	0,3095
	Eau	0,115
II.	Matière employée	0,423
	Acide carbonique	0,732
	Eau	0,2605
III.	Matière employée	0,247
	Chlorure d'argent	0,463

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C^3H^5Cl.
C	47,64	47,19	»	47,05
H	7,21	6,85	»	6,53
Cl	»	»	46,37	46,40

Densité à 0° 0,9307

Point d'ébullition .... 25°,5

On a trouvé pour la densité de vapeur 2,83; la théorie exige 2,65.

Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon plein d'air......	$53^{gr},6715$
Poids du ballon plein de vapeur.	$54^{gr},122$
Température de la balance......	12°
Hauteur barométrique.........	$758^{mm},8$
Température du bain..........	92°
Air restant..................	0^{cc}

Ces nombres conduisent à la formule C^3H^5Cl.

La production de ce corps dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acétone, est évidemment liée au dégagement de l'acide chlorhydrique. Il provient de la décomposition du méthylchloracétol. Il est d'ailleurs facile de le préparer à l'aide de ce chlorure : en traitant celui-ci par l'alcool sodé à une température ne dépassant pas 100 degrés, par la potasse alcoolique, par l'acétate d'argent, et par l'ammoniaque, on n'a pas obtenu autre chose que le chlorure C^3H^5Cl.

Lorsqu'on traite le méthylchloracétol par le sodium, ainsi que nous l'avons fait, mon ami M. Ladenburg et moi, on obtient un dégagement gazeux. Le gaz dégagé est en grande partie absorbable par le brome et fournit un bromure qui, après plusieurs distillations, bout de 141 à 143 degrés, et qui ne diffère pas du bromure de propylène.

Il a donné à l'analyse :

Matière employée..............	$0^{gr},3728$
Bromure d'argent..............	0,6938
Argent réduit.................	0,0012

ou Br = 79,42 pour 100 ; $C^3H^6Br^2$ exige 79,20 pour 100.

On a trouvé, pour la densité à zéro, 1,9586, et, à 20 degrés, 1,9256. M. Linnemann a trouvé, à 16 degrés, 1,950.

Les nombres précédents donnent un coefficient de dilatation de 0.001805 entre zéro et 20 degrés.

On a comparé ces densités avec celles d'un bromure de propylène préparé avec l'iodure d'allyle, et on a trouvé, à zéro, 1.9710, et, à 20 degrés, 1.9383 : d'où, un coefficient de dilatation, entre zéro et 20 degrés, de 0.001785.

Le bromure obtenu est donc bien identique avec le bromure de propylène ordinaire, et l'action du sodium ne met pas en liberté le propylidène

$$CH^2$$

$$C$$

$$CH^2$$

que l'on peut considérer comme existant dans le méthylchloracétol.

Lorsqu'on veut préparer une grande quantité des chlorures dérivés de l'acétone, il est préférable, au lieu d'opérer comme il a été indiqué plus haut, d'employer un appareil composé d'un grand ballon disposé dans un bain-marie de manière à pouvoir être refroidi ou chauffé suivant qu'il est nécessaire. Ce ballon, qui renferme le perchlorure de phosphore, est fermé par un bouchon traversé par le tube d'un entonnoir à robinet, et par un autre tube qui le met en communication avec une fiole vide, puis avec deux autres fioles remplies d'eau et enfin avec un matras à long col refroidi à la glace. Par cette disposition, on évite le dégagement d'acide chlorhydrique qui entraîne nécessairement avec lui une grande partie du chorure bouillant à 25 degrés, et l'on décompose à mesure l'oxychlorure de phosphore qui passe avec les produits. Il est bon de refroidir les fioles qui contiennent l'eau, surtout la deuxième. La fiole vide sert à empêcher les absorptions qui pourraient sans cela se produire facilement. On opère d'ailleurs comme il a été indiqué. L'appareil tel qu'il est monté peut

servir avantageusement pour la décomposition du mélange de perchlorure de phosphore et de méthylchloracétol resté dans le ballon, opération qui est très-pénible, lorsqu'on se contente de verser le mélange dans un vase rempli d'eau. Elle se fait sans incommoder l'opérateur lorsqu'on remplit d'eau le ballon qui primitivement avait contenu le perchlorure, et que l'on introduit le liquide à décomposer dans l'entonnoir à robinet, clos lui-même par un bouchon. Nous avons pu de la sorte, M. Ladenburg et moi, préparer plusieurs centaines de grammes de méthylchloracétol et de chlorure volatil, en une seule opération.

Identité du chlorure volatil avec le propylène chloré.

Le méthylchloracétol étant isomérique avec le chlorure de propylène, il était intéressant d'examiner si le chlorure qui en dérive par soustraction d'acide chlorhydrique est isomérique avec le propylène chloré, ou identique avec lui.

Pour comparer les deux produits, on a préparé du chlorure de propylène par l'action du chlore sur les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique passant en vapeur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. En fractionnant un grand nombre de fois, par distillation, les produits obtenus, on a séparé un liquide bouillant entre 93 et 98 degrés, et qui a donné à l'analyse les nombres suivants:

Matière employée	0,341 gr
Acide carbonique	0,3705
Eau	0,1605

soit en centièmes :

		$C^3H^6Cl^2$.
C	31,20	31,85
H	5,23	5,20
Cl	»	62,83

C'est donc bien du chlorure de propylène. Le point

d'ébullition indiqué est un peu inférieur à celui qu'a trouvé M. Cahours [1]. Il s'accorde avec celui du chlorure de propylène obtenu par M. Wurtz [2] dans l'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol.

Le chlorure de propylène ainsi préparé ayant été porté à l'ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse, on a recueilli, dans un matras refroidi avec de la glace, un liquide qui, lavé à l'eau, séché et distillé, a passé en grande partie à la distillation entre 30 et 40 degrés et a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0,413 gr
Acide carbonique	0,7075
Eau	0,251

soit en centièmes :

		C^3H^5Cl.
C	46,72	47,05
H	6,74	6,53

Pour pousser plus loin la comparaison, on a fait passer dans une fiole renfermant du brome les vapeurs du corps C^3H^5Cl dérivé de l'acétone ; on a obtenu ainsi un liquide très-dense, bouillant entre 170 et 175 degrés, et dont la composition répond à la formule $C^3H^5ClBr^2$, ainsi que le prouvent les dosages suivants :

I.	Matière employée	0,515 gr
	Acide carbonique	0,2845
	Eau	0,101
II.	Matière employée	0,4925
	Mélange de chlorure et de bromure d'argent	1,0905
III.	Matière employée	0,314
	Mélange de chlorure et de bromure d'argent	0,704

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 292.
[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 451.

De ce mélange on a pris $0^{gr},687$, qui, chauffés dans un courant de chlore, se sont réduits à $0^{gr},571$. Les $0^{gr},704$ auraient donc perdu $0^{gr},119$.

Ces chiffres donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^4H^4ClBr^2$.
C....	15,06	»	»	15,22
H....	2,17	»	»	2,11
Cl...	»	82,96 (1)	15,93	15,01 } 82,66
Br...	»		68,03	67,65

On a pris la densité de vapeur de ce liquide et l'on a trouvé :

Poids du ballon plein d'air......	$53^{gr},120$
Poids du ballon plein de vapeur..	$54^{gr},1845$
Température de la balance......	13°
Température du bain d'huile...	221°
Hauteur barométrique.........	$768^{mm},8$
Capacité du ballon............	225^{cc}
Air restant..................	2^{cc}

La densité qui ressort de ces nombres est 8,22. La théorie exige 8,068. La matière restant dans le ballon était très-légèrement décomposée.

Densité à zéro................. 2,064

En traitant ce chlorobromure par la potasse alcoolique, et en essayant de le faire réagir sur l'acétate d'argent, on lui a enlevé HBr, et il s'est transformé en un liquide bouillant entre 100 et 110 degrés, et dont la composition répond à la formule C^4H^4ClBr, ainsi que le prouve l'analyse suivante :

Matière employée..............	$0^{gr},348$
Acide carbonique..............	0,2995
Eau..........................	0,0895

(1) En supposant que le mélange de chlorure et de bromure d'argent fût dans les mêmes proportions que dans l'analyse III.

ou en centièmes :

		C^3H^4ClBr.
C.........	23,47	23.15
H.........	2,85	2,57

M. Oppenheim [1] a fait voir depuis qu'en chauffant longtemps ce chlorobromure avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, on obtient de l'éther propargylique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3 \\ C^3H^3 \end{matrix}\right\} O.$$

Le propylène chloré a fourni de même un chlorobromure bouillant vers 170 degrés. On n'a pas réussi à l'obtenir tout à fait pur ; il renfermait peut-être une petite quantité d'un produit de substitution plus avancé. Toutefois, les analyses suivantes, faites sur des produits soumis chaque fois à une nouvelle distillation, suffisent pour prouver que l'on avait bien affaire au corps $C^3H^5ClBr^2$.

I. Partie bouillant entre 168 et 175 degrés :

Matière employée......................	0gr,368
Acide carbonique......................	0,188
Eau......................	0,066

II. Partie recueillie entre 165 et 175 degrés :

Matière employée......................	0gr,635
Acide carbonique......................	0,3245
Eau......................	0,114

III. Partie recueillie entre 165 et 170 degrés :

Matière employée......................	0gr,4085
Acide carbonique......................	0,2085
Eau......................	0,0735

IV. Partie recueillie entre 165 et 170 degrés :

Matière employée......................	0gr,395
Mélange de chlorure et de bromure d'argent..	0,886

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 409.

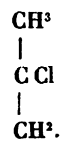
De ce mélange, $0^{gr},853$, traités par le chlore, se sont réduits à $0^{gr},712$. On a donc en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	$C^3H^5ClBr^2$.
C....	13,92	13,93	13,91	»	15,22
H....	1,99	1,99	1,99	»	2,11
Cl...	»	»	»	16,70	15,01
Br...	»	»	»	66,76	67,65

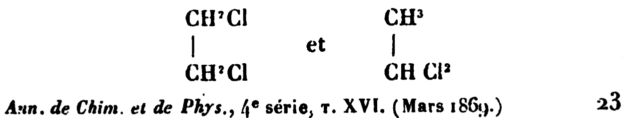
Il résulte de ces faits que le chlorure C^3H^5Cl, dérivé de l'acétone, ne diffère pas du propylène chloré et que les deux chlorures isomériques différents $C^3H^6Cl^2$, le méthylchloracétol et le chlorure de propylène, fournissent, par l'action de la potasse alcoolique, un dérivé identique. Un fait analogue a été signalé dans la série de l'éthylène, par MM. Wurtz et Frapolli, qui ont fait connaître l'identité du corps C^2H^3Cl dérivé du chlorure d'éthylidène, avec celui produit par l'action de la potasse sur le chlorure d'éthylène. Il est d'ailleurs facile de se rendre compte de cette identité, en admettant pour le chlorure de propylène et pour le méthylchloracétol les formules

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C\,Cl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

On voit qu'en enlevant H Cl de part et d'autre, on peut tomber sur le même chlorure



Des formules analogues montrent qu'il en est de même pour les chlorures d'éthylène et d'éthylidène :



qui peuvent fournir l'un et l'autre

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH\,Cl \end{array}$$

Depuis ces expériences, M. Linnemann (¹) a réussi à transformer le propylène bromé dérivé du bromure de propylène en acétone, à l'aide de l'acide hypochloreux et de l'oxyde de mercure, ou de l'acétate de mercure et de l'acide acétique cristallisable. M. Oppenheim (²), d'autre part, a fait voir que le corps C^3H^5Cl, dérivé de l'acétone, régénère ce composé par l'action de l'acide sulfurique : c'est une preuve nouvelle de l'identité des deux corps, quelle que soit leur origine.

Action de l'alcoolate de soude sur le propylène chloré.

Le propylène chloré, sur lequel l'alcoolate de soude n'exerce aucune action à la température du bain-marie, se dédouble en présence de ce réactif à une température plus élevée, en perdant de l'acide chlorhydrique et en fournissant du gaz allylène. On sait que le propylène bromé a fourni, pour la première fois, par une réaction analogue, le même gaz au regrettable Sawitsch.

Ayant scellé dans un tube, refroidi avec de la glace, du propylène chloré avec excès d'alcool sodé, et ayant chauffé le mélange pendant dix-huit heures environ, à la température de 120 degrés, on a remarqué la formation d'un dépôt abondant de chlorure de sodium. La pointe très-effilée du tube ayant été ouverte à la lampe, et engagée immédiatement dans un tube en caoutchouc, disposé de manière à conduire le gaz dans un flacon rempli d'eau salée, et renversé sur une terrine renfermant le même liquide, on a vu se produire un dégagement de gaz très-régulier, et on a

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 122.
(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 354.

pu recueillir un litre environ de gaz, en ayant soin de chauffer légèrement le tube quand le dégagement s'était ralenti, afin d'expulser le gaz qui avait pu rester en dissolution dans l'alcool.

Le gaz recueilli avait l'odeur de l'allylène; agité avec une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, il a donné le précipité jaune-serin caractéristique. Avec l'azotate d'argent ammoniacal, il a fourni de même un précipité blanc, devenant rapidement rose à la lumière.

Le propylène chloré fournit donc de l'allylène aussi facilement que le propylène bromé. Il peut servir avantageusement pour la préparation de cet hydrocarbure et revient beaucoup moins cher, la principale dépense consistant en perchlorure de phosphore. M. Oppenheim s'est à plusieurs reprises, et en grand, servi de cette méthode pour préparer l'allylène qui a servi à ses expériences.

Action du perbromure de phosphore sur l'acétone.

Cette action est loin d'être nette comme celle du perchlorure. Il se forme des produits très-colorés et dont les vapeurs exercent sur les yeux une action extrêmement irritante. Ces derniers sont sans doute les mêmes que ceux qui prennent naissance dans la réaction du brome sur l'acétone.

M. Linnemann est parvenu à isoler une petite quantité d'un bromure qu'il n'a pas obtenu à l'état de pureté et qui bouillait entre 115 et 118 degrés. Sa densité était de 1,39.

Nous avons obtenu le même bromure, M. Ladenburg et moi, en mettant l'acétone en contact avec du chlorobromure de phosphore $PhCl^3Br^2$. Ce réactif se prépare en mélangeant quantités convenables de brome et de trichlorure de phosphore. Il agit à la manière du perchlorure de phosphore, quoique ne paraissant pas homogène et montrant deux couches de densité différente, qui pourtant cristallisent toutes deux quand on les refroidit avec de la glace. Il réagit vivement sur l'acétone et donne, après qu'on a

décomposé avec précaution l'oxychlorure de phosphore par l'eau, un bromure qui, distillé plusieurs fois, a passé entre 113 et 116 degrés, mais en paraissant se décomposer un peu. M. Linnemann a indiqué 118 degrés comme point d'ébullition du méthylbromacétol. Ce produit a donné à l'analyse :

I.	Matière employée	0,4141 gr
	Bromure d'argent	0,7535
	Argent réduit	0,0045
II.	Matière employée	0,2178
	Bromure d'argent	0,3915
	Argent réduit	0,0052

ou en centièmes :

	I.	II.	$C^3H^6Br^2$.
Br	78,24	78,30	79,20

M. Linnemann a trouvé des nombres s'éloignant encore plus de la théorie.

Nous avons pris la densité à zéro, point où elle était de 1,8149, et à 20 degrés où elle était réduite à 1,7825, ce qui donne un coefficient de dilatation de 0,00162.

Ce bromure, chauffé avec de l'eau à 160 degrés, régénère de l'acétone. Chauffé à 100 degrés avec du benzoate d'argent, il fournit une petite proportion d'un benzoate en beaux cristaux clinorhombiques, identiques avec ceux qu'a fournis à M. Oppenheim l'action de l'iodhydrate de propylène chloré sur le benzoate d'argent et que j'ai mesurés [1]. Ceci montre bien que M. Oppenheim ne s'était pas trompé en assignant à son iodhydrate la formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CICl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

[1] *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1867.

et au benzoate la suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C(C^7H^5O^2)^2. \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Ce dernier doit évidemment se former lorsqu'on part du méthylbromacétol

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\,Br^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

L'iodure de phosphore n'a pas donné, avec l'acétone, de produit isolable : il s'est formé des corps bruns irritant fortement les yeux.

Action du perchlorure de phosphore sur diverses autres acétones.

Butyrone. — En traitant la butyrone $C^7H^{14}O$ par le perchlorure de phosphore, en décomposant par l'eau le mélange d'oxychlorure de phosphore avec les autres produits de la réaction, et en distillant ces derniers après les avoir convenablement lavés et séchés, on a pu séparer un premier liquide bouillant vers 140 degrés et qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. Produit bouillant entre 140 et 150 degrés :

	gr
Matière employée	0,2925
Acide carbonique	0,673
Eau	0,262

II. Même produit :

	gr
Matière employée	0,3525
Chlorure d'argent	0,3755

III. Produit recueilli entre 135 et 140 degrés :

Matière employée.............	0gr,3205
Acide carbonique..............	0,7395
Eau..........................	0,2875

soit en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^7H^{13}Cl$
C	62,74	»	62,97	63,39
H......	9,96	»	9,97	9,81
Cl	»	26,35	»	26,79

On a essayé de prendre la densité de vapeur du chlorure analysé : mais à la température de 209 degrés à laquelle on avait porté le bain d'huile, il y a eu une décomposition notable du produit, manifestée par la coloration brune du liquide resté dans le ballon, et par la présence dans ce dernier d'une proportion notable de gaz.

On n'a pas réussi non plus à isoler le second chlorure, qui aurait dû se produire dans la réaction. Une petite quantité de liquide recueillie entre 160 et 180 degrés, a donné à l'analyse les nombres suivants, qui paraissent indiquer qu'on avait entre les mains un mélange des deux composés $C^7H^{13}Cl$ et $C^7H^{14}Cl^2$:

I.	Matière employée..............	0gr,301
	Acide carbonique..............	0,6025
	Eau..........................	0,2295

Après une nouvelle distillation, le liquide passant entre 165 et 180 degrés, a donné :

II.	Matière employée..............	0gr,222
	Acide carbonique..............	0,4565
	Eau..........................	0,177

ou en centièmes :

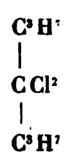
	I.	II.	$C^7H^{13}Cl$.	$C^7H^{14}Cl^2$.
C......	54,58	56,08	63,39	49,70
H	8,02	8,85	9,81	8,28

La simple distillation décompose le produit bichloré ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme en même temps une nouvelle proportion du produit monochloré. On pourrait sans doute réussir à isoler le premier en opérant sur une quantité suffisante de matière et en fractionnant dans le vide. Mais il suffit d'avoir montré que la réaction du perchlorure de phosphore sur la butyrone est entièrement analogue à celle sur l'acétone.

Quant à la constitution des produits obtenus, la butyrone étant

$$\begin{array}{c} C^3H^7 \\ | \\ CO \\ | \\ C^3H^7 \end{array}$$

le composé bichloré doit être



Le composé monochloré, qui est un *heptylène chloré*, doit renfermer le chlore uni à un atome de carbone, qui n'est saturé par aucun atome d'hydrogène ; mais les données manquent pour qu'il soit possible de déterminer où peut être enlevé l'atome d'hydrogène qui s'en va avec le chlore. L'une ou l'autre des deux formules suivantes exprime probablement sa constitution :

$$\begin{array}{c} C^3H^7 \\ | \\ C\ Cl \\ | \\ CH \\ | \\ C^2H^5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C^3H^7 \\ | \\ C\ Cl \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ C\ H^2 \end{array}$$

Méthylbenzoyle. — Cette acétone mixte ([1]), chauffée

([1]) *Voir* plus bas la préparation de ce produit.

avec du perchlorure de phosphore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, fournit un premier chlorure distillable, sans décomposition et bouillant à 190 degrés. L'analyse de ce corps a donné :

I.	Matière employée	$0^{gr},379$
	Acide carbonique	0,9525
	Eau	0,181
II.	Matière employée	0,293
	Chlorure d'argent	0,2985

ou en centièmes :

	I.	II.	C^8H^7Cl.
C	68,54	»	69,31
H	5,30	»	5,05
Cl	»	25,18	25,63

Il a la composition du styrol monochloré ou chlorocinnamène; mais il peut en être différent, quoique fournissant comme lui, ainsi qu'on le verra plus bas, de l'acétényl-benzine.

Les produits bouillant plus haut et ne distillant pas entièrement sans décomposition, ont donné :

I. Produit recueilli entre 220 et 230 degrés :

Matière employée	$0^{gr},394$
Acide carbonique	0,799
Eau	0,130

II. Produit recueilli entre 230 et 235 degrés :

Matière employée	$0^{gr},3525$
Acide carbonique	0,713

L'eau a été perdue.

III. Produit recueilli entre 235 et 240 degrés :

Matière employée	$0^{gr},3115$
Acide carbonique	0,614
Eau	0,097

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^8H^8Cl^2$.	$C^8H^6Cl^2$.
C....	55,30	55,14	53,74	54,85	55,49
H....	3,66	»	3,46	4,57	3,46

Les deux analyses I et II s'accordent mieux avec la formule $C^8H^6Cl^2$, qu'avec celle du méthylchlorobenzol $C^8H^8Cl^2$. Il est très-possible en effet que le chlorure C^8H^7Cl, maintenu longtemps en contact avec le perchlorure de phosphore, perde un atome d'hydrogène qui soit remplacé par du chlore. Cette supposition est rendue probable par l'analyse III, qui indique le mélange d'un corps encore plus chloré en petite quantité. Le manque de matière n'a pas permis de poursuivre l'étude de ces composés, auxquels appartiennent les formules de constitution suivantes :

$$\underbrace{C^6H^5.CCl^2.CH^3}_{\text{Méthylchlorobenzol.}} \qquad \text{et} \qquad \underbrace{C^6H^5.CCl.CH^2}_{\text{Styrol monochloré (?).}}$$

Action de la potasse alcoolique sur les chlorures dérivés du méthylbenzoyle.

En chauffant à 120 degrés environ avec un excès d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool, le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur le méthylbenzoyle, on a obtenu un liquide insoluble dans l'eau, d'une odeur aromatique, ayant tous les caractères de l'acétényl-benzine de M. Glaser [1]. Il donnait comme elle, avec le protochlorure de cuivre ammoniacal, un précipité jaune-serin, et, avec l'azotate d'argent ammoniacal, un précipité blanc.

Le méthylbenzoyle, qui peut aussi être considéré comme de l'acétylphényle, renferme, de même que l'acétone, le radical acétyle ; on voit que dans la transformation de ces

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 908.

deux acétones en chlorures et dans celle que fait subir aux chlorures la potasse alcoolique ou l'alcool sodé, le radical acétyle est transformé en acétényle, C–C–H′, si on donne ce nom au résidu monoatomique de l'acétylène auquel on a enlevé H. Cette suite de réactions est donc propre à fournir d'une manière générale une série de dérivés de l'acétylène, dans lesquels un atome d'hydrogène de ce carbure est remplacé par un radical monoatomique.

Valéral et méthylbutyryle. — Il restait une question à résoudre relativement aux chlorures à deux atomes de chlore dérivés des acétones. Nous avons fait voir que ceux à un atome de chlore se confondent, au moins pour l'acétone ordinaire, avec les hydrocarbures correspondants monochlorés. M. Beilstein (¹) a démontré d'un autre côté que le chlorure d'éthylidène obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde est identique avec le chlorure d'éthyle chloré préparé en faisant agir le chlore sur le chlorure d'éthyle.

Il y avait lieu de se demander si cette identité s'étendait à tous les termes de la série, et d'étudier les relations des chlorures dérivés des acétones avec ceux des aldéhydes isomériques. Ce que nous savons de la constitution des acétones et des aldéhydes permettait de prévoir que les chlorures dérivés seraient isomériques et non identiques, et c'est en effet ce que l'expérience a confirmé.

On s'est proposé de comparer le chlorure d'amyle chloré, avec le chlorovalérol et avec le méthylchlorobutyrol. Pour cela, on a commencé par préparer le chlorure d'amyle chloré, par l'action du chlore sur le chlorure d'amyle à chaud.

On a isolé, après un très-grand nombre de distillations fractionnées, un liquide bouillant vers 160 degrés, et qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

(¹) *Bulletin de la Société Chimique*, 1re série, t. I, p. 62 (1859).

I. Produit recueilli entre 150 et 160 degrés :

Matière employée	gr 0,322
Acide carbonique	0,507
Eau	0,2105

II. Produit recueilli entre 155 et 165 degrés :

Matière employée	gr 0,2755
Acide carbonique	0,433
Eau	0,177

III. Produit recueilli entre 160 et 170 degrés :

Matière employée	gr 0,349
Acide carbonique	0,5405
Eau	0,229

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^5H^{10}Cl^2$.
C....	42,94	42,86	42,26	42,55
H....	7,26	7,13	7,28	7,09

On peut donc admettre que le point d'ébullition du chlorure d'amyle chloré est situé vers 160 degrés.

D'un autre côté, on a préparé du valéral, par l'oxydation de l'alcool amylique au moyen du bichromate de potasse; on a isolé les aldéhydes à l'aide du bisulfite de soude; on a décomposé le bisulfite de valérylsodium par l'ébullition avec du carbonate de soude, et enfin on a distillé en fractionnant. Le valéral recueilli entre 95 et 105 degrés a donné à l'analyse :

Matière employée	gr 0,277
Acide carbonique	0,702
Eau	0,301

ou en centièmes :

		$C^5H^{10}O$.
C........	69,11	69,76
H........	12,07	11,62

Ce valéral, ayant été traité par le perchlorure de phos-

phore, s'est transformé par une réaction très-vive, et qu'il a fallu modérer en refroidissant le vase, en un liquide qui a été soumis à la distillation fractionnée, après que l'oxychlorure de phosphore eut été décomposé par l'eau, et la substance huileuse non décomposable lavée et séchée.

L'analyse a donné :

I. Pour la partie recueillie de 120 à 130 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,232
Acide carbonique..............	0,388
Eau........................	0,158

II. Pour la partie recueillie entre 130 et 140 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,282
Acide carbonique..............	0,4575
Eau........................	0,193

III. Pour la partie recueillie entre 130 et 135 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,2075
Acide carbonique..............	0,331
Eau........................	0,140

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^5H^{10}Cl^2$.
C....	45,52	44,24	43,50	42,55
H....	7,56	7,60	7,49	7,09

On a pensé que l'excès permanent de carbone trouvé dans ces analyses pouvait provenir de l'existence d'une petite quantité de valéral non attaqué resté mélangé au produit. On a donc chauffé doucement le liquide avec une quantité suffisante de perchlorure de phosphore; on a lavé, séché et distillé de nouveau. Cette fois, l'analyse a donné les nombres suivants :

I. Produit bouillant de 125 à 132 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,266
Acide carbonique..............	0,4195
Eau........................	0,1745

II. Produit bouillant de 130 à 135 degrés :

Matière employé	0,264 gr
Acide carbonique	0,4095
Eau	0,1715

III. Produit recueilli de 130 à 135 degrés :

Matière employée	0,227 gr
Chlorure d'argent	0,4685

IV. Le liquide I ayant été redistillé et recueilli entre 126 et 130 degrés, a donné à l'analyse :

Matière employée	0,2995 gr
Acide carbonique	0,5105
Eau	0,199

ce qui indique une décomposition notable en acide chlorhydrique et amylène chloré; en effet, on a en centièmes :

	I.	II	III.	IV.	$C^5H^{10}Cl^2$.
C	43,00	42,30	»	46,48	42,55
H	7,28	7,21	»	7,30	7,09
Cl	»	»	51,05	»	50,35

On voit que le point d'ébullition du chlorovalérol est situé vers 130 degrés, et par conséquent distant de 30 degrés environ de celui du chlorure d'amyle chloré. Quelle part que l'on veuille faire à l'incertitude des points d'ébullition de substances isolées par distillation fractionnée, comme le chlorure d'amyle chloré, il est impossible de ne pas admettre que les deux produits examinés sont différents. Nous pensons donc qu'il y a lieu de conclure que la relation observée par M. Beilstein n'est pas générale et qu'elle se borne au premier terme de la série.

Il nous reste à parler du produit de l'action du perchlorure de phosphore sur le méthylbutyryle. L'opération ayant été conduite comme d'ordinaire, on a séparé par la distillation deux liquides bouillant, l'un entre 120 et

130 degrés, et l'autre entre 90 et 100 degrés. L'analyse a prouvé que le dernier est un amylène chloré :

Matière employée..............	gr 0,2185
Acide carbonique..............	0,456
Eau..........................	0,169

ou en centièmes :

		C^5H^9Cl.
C.........	56,91	57,41
H.........	8,61	8,61

Quant au premier, il était sans doute un mélange d'amylène chloré et du chlorure $C^5H^{10}Cl^2$: les chiffres trouvés dans l'analyse s'accordent tout à fait avec cette supposition. Mais on n'a pas réussi à isoler le méthylchlorobutyrol, la quantité de produit n'étant pas assez grande et la décomposition en acide chlorhydrique et amylène chloré trop facile. Nous n'avons pas pu d'ailleurs opérer sur de très-grandes quantités de méthylbutyryle, la préparation de cette acétone mixte à l'état de pureté étant très-longue et pénible, et le rendement des opérations peu avantageux.

Nous ne pouvons donc pas déterminer le point d'ébullition du méthylchlorobutyrol. Toutefois, d'après le point d'ébullition même du mélange analysé, il y a lieu de croire que celui du produit pur est supérieur à 130 degrés, c'est-à-dire au point d'ébullition du chlorovalérol. En supposant qu'il existe entre les points d'ébullition du méthylchlorobutyrol et de l'amylène chloré, la même différence (45 degrés) qu'entre ceux du méthylchloracétol et du propylène chloré, on tomberait sur 140 degrés. Cette comparaison, que nous n'avons pu achever faute de matière, ainsi que celle des dérivés monochlorés, mériterait d'être reprise, en y joignant celle des chlorures dérivés de la propione, du méthylisobutyryle, etc. Elle serait à peine nécessaire pour démontrer la non-identité de ces chlorures ; mais elle offrirait de l'intérêt à cause des relations qu'elle pourrait faire

apercevoir entre la constitution de ces nombreux isomères et leurs propriétés physiques et chimiques.

Action de la potasse alcoolique sur les chlorures dérivés du méthylbutyryle.

Le métylbutyryle renferme, comme l'acétone et comme le méthylbenzoyle, le groupe acétyle. Il doit donc être susceptible de fournir un dérivé de l'acétylène. En effet, en chauffant à 140 degrés, avec de la potasse alcoolique concentrée, le mélange de chlorures qu'on obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur le méthylbutyryle et en traitant le produit par l'eau, on isole un hydrocarbure volatil d'une odeur alliacée, bouillant vers 50 degrés. Ce corps donne avec le protochlorure de cuivre ammoniacal un composé jaune clair, et avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité blanc ressemblant tout à fait à ceux fournis par l'allylène. Le composé cuivreux, traité par l'acide chlorhydrique, régénère l'hydrocarbure primitif susceptible de se combiner de nouveau avec le cuivre. Chauffé sur une lame de platine, il commence par brunir, puis se décompose rapidement, mais sans détoner, en dégageant des vapeurs brunes.

L'hydrocarbure obtenu doit avoir une constitution exprimée par la formule C^3H^7-C-CH; on peut le désigner par le nom de *propylacétylène*. On voit qu'il est un homologue de l'acétylène à un tout autre titre que d'autres hydrocarbures de même formule brute, mais qui ne renferment pas le groupe $(C-CH)'$, auquel paraît appartenir la propriété d'échanger H contre $\frac{1}{2}(Cu^2)$. Il nous paraît important de faire cette distinction et de séparer ainsi des carbures acétyléniques le valérylène de M. Reboul, le crotonylène de M. Caventou, et les autres carbures tétratomiques obtenus par M. Truchot.

ACÉTONES MIXTES.

On peut appeler *acétone normale* d'un acide celle qui présente avec lui les mêmes relations qui lient l'acétone proprement dite à l'acide acétique, c'est-à-dire qui renferme le radical de l'acide uni au radical alcoolique contenant 1 atome de carbone de moins que l'acide, ou encore qui est formée par l'union du carbonyle à deux fois le même radical alcoolique :

Acide acétique.	Acide.
$C^2H^4O^2$;	$C^nH^{2n}O^2$;
Acétone.	Acétone normale.
C^2H^3O,CH^3	$C^nH^{2n-1}O,C^{n-1}H^{2n-1}$
ou	ou
CH^3,CO,CH^3,	$C^{n-1}H^{2n-1},CO,C^{n-1}H^{2n-1}$.

Toute acétone renfermant deux radicaux hydrocarbonés différents peut être considérée comme une acétone mixte.

Les acétones mixtes ont été découvertes par M. Williamson ([1]); ce chimiste distingué, guidé par la même idée qui lui avait fait découvrir les éthers mixtes, ayant distillé ensemble un mélange d'acétate et de valérate de potasse, a obtenu un produit intermédiaire entre les acétones correspondant aux acides employés :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}CO}_{\text{Acétone.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}C\,H^3\\C^4H^9\end{matrix}\right\}CO}_{\text{Méthylvaléryle.}}\qquad\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^9\\C^4H^9\end{matrix}\right\}CO}_{\text{Valérone.}}$$

Comme il était facile de le prévoir, la réaction découverte par M. Williamson est générale, et s'applique, non-seulement à toute la série des acides gras, mais encore à

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXI, p. 86 (1851).

celle des acides aromatiques. Elle offre cet intérêt particulier qu'elle permet de réaliser la synthèse de certains hydrocarbures, car, ainsi que nous l'avons montré dans le Chapitre précédent, tous les atomes de carbone contenus dans l'acétone forment un groupement stable qui n'est détruit que par des actions oxydantes énergiques; et, en remplaçant préalablement l'oxygène de l'acétone par du chlore, on peut passer par substitution inverse de l'acétone à l'hydrocarbure correspondant.

Méthylbenzoyle. — Pour obtenir une acétone mixte appartenant à la fois aux séries des acides gras et aromatiques, on a fait un mélange intime de benzoate et d'acétate de chaux, en pesant quantités équivalentes de ces deux acides et en en saturant le mélange par un lait de chaux, puis évaporant et desséchant. La matière ainsi préparée, distillée par petites portions dans des cornues de verre lutées, a fourni un produit liquide composé de deux couches. La couche huileuse plus légère, séparée du liquide aqueux, sechée et soumise à la distillation fractionnée, a donné des produits bouillant depuis 60 degrés jusqu'au-dessus de 300 degrés. Par des distillations répétées et en s'aidant de la solubilité dans l'eau de l'un des produits, on a réussi à isoler de l'acétone, de la benzine, puis un liquide bouillant vers 198 degrés. Les portions distillant au-dessus de cette température formaient un liquide brun et visqueux, dans lequel, au bout d'un temps très-long, ont fini par se déposer des cristaux de benzophénone.

Quant au produit bouillant vers 198 degrés, l'analyse a montré que c'était le corps cherché, l'acétone mixte acétobenzoïque, ou *méthylbenzoyle*.

I. Liquide bouillant vers 198 degrés :

Matière employée..............	gr 0,353
Acide carbonique..............	1,0355
Eau..........................	0,2355

II. Liquide recueilli de 195 à 200 degrés :

Matière employée	gr 0,2625
Acide carbonique	0,7715
Eau	0,1625

ou en centièmes :

	I.	II.	C^8H^8O.
C	80,00	80,15	80,00
H	7,41	6,87	6,66

ce qui s'accorde avec la formule

$$C^8H^8O$$

ou

$$C^7H^5O,CH^3$$

ou encore

$$C^6H^5,CO,CH^3$$

La densité du liquide a été trouvée de 1,032 à 15 degrés.

Les nombres suivants donnent pour la densité de vapeur 4,27, la théorie exigeant 4,15 :

Poids du ballon plein d'air	$60^{gr},421$
Poids du ballon plein de vapeur.	$60^{gr},8656$
Température de la balance	14°
Hauteur barométrique	$754^{mm},5$
Capacité du ballon	$289^{cc},5$
Température du bain	274°
Air restant	0^{cc}

Le méthylbenzoyle cristallise en grandes et belles lames qui paraissent appartenir au type clinorhombique. Elles fondent à 15 degrés et se solidifient à 10 degrés, mais sont susceptibles de rester liquides pendant longtemps même à 0 degré. Son odeur est suave et ressemble beaucoup à celle de l'essence d'amandes amères. Il est insoluble dans l'eau; miscible à l'alcool et à l'éther.

Il ne se combine pas avec le bisulfite de soude. Nous avons dit plus haut comment il se comporte en présence du perchlorure de phosphore.

Méthylbutyryle. — En opérant de même avec l'acide butyrique et l'acide acétique, on a constaté un dégagement abondant de gaz, et on a obtenu également deux couches de liquide. La couche surnageante, décantée, desséchée à l'aide du chlorure de calcium et soumise à la distillation, a fourni une série de produits bouillant depuis 56 degrés environ et jusqu'au-dessus de 150 degrés. En fractionnant méthodiquement ces produits par distillation, on arrive à isoler trois parties bouillant entre 65 et 75 degrés, entre 105 et 115 degrés, et entre 125 et 150 degrés.

La portion bouillant entre 105 et 115 degrés est l'acétone mixte acétobutyrique, ou *méthylbutyryle*, ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

I. Produit bouillant entre 105 et 115 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,236
Acide carbonique..............	0,601
Eau........................	0,2545

II. Produit bouillant entre 100 et 110 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,315
Acide carbonique..............	0,7995
Eau........................	0,334

III. Produit bouillant de 103 à 113 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,2815
Acide carbonique..............	0,720
Eau........................	0,2935

IV. Produit resté dans le ballon à densité de vapeur :

	gr
Matière employée..............	0,237
Acide carbonique..............	0,606
Eau perdue.	

V. Produit bouillant de 100 à 110 degrés :

	gr
Matière employée..............	0,229
Acide carbonique..............	0,5825
Eau........................	0,237

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^5H^{10}O$.
C.....	69,44	69,22	69,75	69,75	69,37	69,76
H....	11,98	11,78	11,57	»	11,49	11,62

Le produit a donc bien pour formule :

$$C^5H^{10}O,$$

ou, d'après son mode de formation,

$$C^4H^7O,CH^3,$$

ou encore

$$C^3H^7,CO,CH^3.$$

La densité du méthylbutyryle à 0 degré est de 0,837.

On a trouvé pour la densité de vapeur 2,97. C'est le nombre même exigé par la théorie.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon......	$0^{gr},2745$
Température de la balance.....	20°
Température du bain.........	$216^{\circ},5$
Hauteur barométrique........	$761^{mm},4$
Capacité du ballon...........	$287^{cc},5$
Air restant..................	$0^{cc},3$

Le liquide resté dans le ballon a été analysé (IV) et a fourni la proportion de carbone appartenant au méthylbutyryle. Une autre densité de vapeur, faite avec un produit un peu moins pur, a donné le chiffre de 3,14 :

Excès de poids du ballon......	$0^{gr},4305$
Température de la balance.....	26°
Hauteur barométrique........	$765^{mm},0$
Température du bain.........	199°
Capacité du ballon...........	268^{cc}
Air restant..................	$1^{cc},2$

Le méthylbutyryle est un liquide éthéré d'une odeur assez agréable ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

On a essayé de préparer une acétone mixte acétopalmitique; mais on n'a réussi à isoler dans les produits de la distillation qu'un corps solide cristallisable, bouillant entre 300 et 350 degrés, et en outre une petite quantité d'un hydrocarbure également solide et plus soluble dans l'alcool à froid.

L'analyse a montré que le premier corps était de la palmitone.

I. ...

	gr
Matière employée..............	0,290
Acide carbonique..............	0,872
Eau..........................	0,3615

II. Produit traité par la potasse et cristallisé dans l'alcool :

	gr
Matière employée..............	0,2445
Acide carbonique..............	0,739
Eau..........................	0,3085

ou

	I	II.	$C^{31}H^{62}O$.
C........	82,06	82,43	82,66
H	13,86	14,01	13,77

Les produits bouillant à une température inférieure à la palmitone étaient souillés d'hydrocarbures dont on n'a pas pu la débarrasser. On n'en a d'ailleurs obtenu qu'une très-petite proportion; la raison de ce fait sera indiquée plus bas.

Production des acétones mixtes dans la distillation d'un seul sel de chaux. — Ayant distillé du butyrate de chaux pour préparer la butyrone, on a remarqué qu'en outre de ce dernier produit, et du butyral dont la formation a été signalée par M. Chancel ([1]), on obtient une quantité

([1]) *Journal de Chimie et de Pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 113.

considérable de liquides bouillant à des températures intermédiaires. En soumettant les produits à des distillations fractionnées méthodiques et répétées un grand nombre de fois, on a reconnu que vers les températures de 105 à 115 degrés, et surtout de 127 à 130 degrés, on recueillait une quantité beaucoup plus grande de produits, qu'aux températures intermédiaires.

Le liquide bouillant de 127 à 130 degrés a donné à l'analyse :

I. ...

Matière employée...............	0gr,325
Acide carbonique..............	0,8575
Eau..........................	0,3535

II. Produit bouillant de 129 à 131 degrés :

Matière employée..............	0gr,2805
Acide carbonique..............	0,741
Eau..........................	0,307

ou en centièmes :

	I.	II.	$C^6H^{12}O$.
C........	71,93	72,08	72,0
H........	12,08	12,15	12,0

La densité à 0 degré a été trouvée de 0,833.

On a obtenu pour la densité de vapeur les nombres suivants :

Excès de poids du ballon......	0gr,398
Température de la balance.....	20°
Température du bain.........	223°
Hauteur barométrique........	757mm,4
Capacité du ballon...........	320cc
Air restant..................	11cc,6

Ces données conduisent à une densité de 3,58.

La formule $C^6H^{12}O$ exige 3,43.

Quant au produit bouillant entre 105 et 115 degrés, il a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée..............	0,299
Acide carbonique..............	0,763
Eau.........................	0,3205

ou en centièmes :

		$C^5H^{10}O$.
C.........	69,64	69,76
H.........	11,92	11,62

Les propriétés de ce dernier se confondent avec celles du méthylbutyryle obtenu par la distillation d'un mélange d'acétate et de butyrate de chaux, et celles du précédent produit s'en rapprochent beaucoup.

Les liquides isolés ont donc une composition qui est exprimée par les formules $C^6H^{12}O$ et $C^5H^{10}O$; ce sont deux acétones mixtes, l'*éthylbutyryle* et le *méthylbutyryle*,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C\,H^3 \\ C^4H^7O \end{matrix}\right\}$$

Leur mode de formation est aisé à comprendre : en effet, dans la distillation sèche du butyrate de chaux, il se dégage, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot [1], des hydrocarbures de nature très-diverse. Une partie de ces hydrocarbures, au lieu de se dégager, se combine avec le radical butyrique mis en liberté, et donne ainsi lieu à la formation d'acétones mixtes. La formation du butyral, signalée par M. Chancel, aurait pu faire prévoir celle des acétones mixtes.

Le méthylbutyryle et l'éthylbutyryle ne sont d'ailleurs pas les seules acétones mixtes qui prennent naissance dans ces circonstances. Depuis la première publication des faits qui précèdent, M. Limpricht [2] a trouvé dans les produits

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 158.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVIII, p. 183.

de la distillation sèche du butyrate de chaux, des composés qu'il a reconnus être des acétones mixtes, et auxquels il a donné les noms de *méthylbutyrone*, *éthylbutyrone*, *propylbutyrone* et *butylbutyrone*.

M. Fittig [1] a constaté qu'il se forme des produits analogues, la *méthylacétone* et l'*éthylacétone*, dans la distillation des acétates, en même temps que la dumasine signalée par M. Kane.

La production plus ou moins abondante des produits supérieurs paraît dépendre de la rapidité plus ou moins grande de la décomposition et de la masse du butyrate mise en œuvre à la fois. On sait que les préparations d'acétones donnent des rendements plus avantageux lorsqu'elles sont faites sur de très-petites quantités. C'est ce qui a été réalisé dans les expériences précédentes et on n'a obtenu qu'une quantité relativement très-faible de produits bouillant à une température plus élevée que la butyrone.

Quant au butyral, on a recueilli vers 70 degrés une petite quantité d'un liquide dont la composition, ainsi que le prouve l'analyse suivante, se rapprochait de celle de ce composé :

Matière employée	0gr,3385
Acide carbonique	0,816
Eau	0,347

ou en centièmes :

		C^8H^8O.
C	65,74	66,66
H	11,38	11,11

La formation de ces acétones diverses permet de comprendre pourquoi, lorsqu'on opère sur un sel d'un acide à équivalent élevé, comme l'acide palmitique (*voir* p. 373), on obtient des produits difficiles à séparer.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CX, p. 17.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT SUR LES ALDÉHYDES ET SUR LES ACÉTONES.

Hydrure de benzoyle. — Peu de temps après que M. Wurtz ([1]) eut reconnu que l'hydrogène à l'état naissant pouvait se fixer sur l'oxyde d'éthylène et le transformer en alcool, je tentai de réaliser une transformation analogue avec l'hydrure de benzoyle. M. Wurtz avait essayé déjà, mais en vain, de combiner avec l'aldéhyde l'hydrogène dégagé par l'action du zinc sur l'acide sulfurique étendu. Il n'avait pas employé dès l'abord l'amalgame de sodium, ainsi qu'il l'a fait depuis avec succès, dans la crainte que l'aldéhyde ne fût résinifié par la soude formée.

Avec l'hydrure de benzoyle, la réaction se produit très-facilement. On laisse en contact pendant quelques jours l'hydrure avec de l'eau et avec de l'amalgame de sodium, qu'on renouvelle de temps à autre. Au bout de ce temps, on décante la couche huileuse surnageante, et on l'agite avec du bisulfite de soude en solution saturée. On remarque dès l'abord que l'huile ne se combine plus entièrement avec le bisulfite. On laisse le mélange d'huile et de cristaux en contact pendant quelques heures avec le bisulfite, en agitant encore de temps à autre, puis on ajoute de l'eau. Le bisulfite de benzoylsodium se dissout et la solution est recouverte d'une couche d'un liquide huileux qu'on décante à l'aide d'un entonnoir. Ce produit peut être traité une seconde fois par le bisulfite ; mais ce deuxième traitement n'est pas nécessaire, si le premier a été fait avec assez de soin.

Le liquide lavé avec de l'eau pure est desséché à l'aide de la baryte caustique, puis distillé. Il entre en ébullition à 203 degrés et passe presque entièrement à la distillation

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 280.

avant 210 degrés [1]. Son odeur est très-différente de celle de l'essence d'amandes amères, et l'analyse prouve que c'est l'*hydrate de benzyle* C^7H^8O :

	gr
Matière employée..............	0,2435
Acide carbonique..............	0,695
Eau........................	0,165

ou en centièmes :

		C^7H^8O.	C^7H^6O.
C........	77,83	77,77	79,24
H.......	7,53	7,40	5,66

Ainsi, comme pour l'oxyde d'éthylène, deux atomes d'hydrogène se sont fixés sur une molécule d'aldéhyde benzoïque, pour donner naissance à l'alcool correspondant.

Cette réaction peut être employée avec avantage pour la préparation de l'alcool benzoïque. L'hydrure de benzoyle non transformé et dissous à l'état de combinaison avec le bisulfite de soude, est facilement isolé : il suffit de chauffer la liqueur aqueuse avec addition de carbonate de soude ; il peut ensuite fournir une nouvelle proportion d'hydrate de benzyle.

La fixation de l'hydrogène naissant sur l'essence d'amandes amères a lieu également dans une solution acide ; mais on ne peut pas remplacer l'amalgame de sodium par le zinc, l'hydrure de benzoyle ayant la propriété d'arrêter la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique. Dans une expérience qu'on a faite, on a vu le métal se couvrir de grosses bulles d'hydrogène, mais le dégagement du gaz était à peine appréciable ; au bout de plusieurs semaines, les lames de zinc, quoiqu'un peu corrodées, se trouvaient encore entières dans une liqueur fortement acide. En même

(1) La petite quantité de liquide bouillant au-dessus de cette température, est sans doute identique avec l'hydrobenzoïne de M. Zinin (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 125), dont la formation doit être analogue à celle de la pinakone. La très-faible proportion de ce produit qui a pris naissance n'a pas permis de le comparer avec l'hydrobenzoïne.

temps, il s'était formé des cristaux d'acide benzoïque, par l'action de l'air sur l'aldéhyde benzoïque.

Hydrure de valéryle. — Ayant traité par l'amalgame de sodium et par l'eau l'hydrure de valéryle préparé par l'action de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, et ayant ensuite mélangé le produit avec une petite quantité d'acide sulfurique; puis ayant étendu d'eau, au bout de quelques heures, et ayant saturé la liqueur acide par du carbonate de baryte, j'ai obtenu en filtrant et en évaporant, des cristaux d'amylsulfate de baryte, en tout semblables à ceux que fournit l'alcool amylique. Y ayant dosé la baryte, j'ai trouvé que $0^{gr},290$ du sel ont fourni $0^{gr},152$ de sulfate de baryte, ce qui correspond à 30,84 pour 100 de baryum. La formule $(SO^2C^2H^5O)^2O^2Ba$ exige 31,20 pour 100.

M. Wurtz a fait voir depuis que le valéral préparé par distillation du formiate et du valérate de chaux fournit aussi de l'alcool amylique.

Il s'était donc formé de l'alcool amylique, et l'on peut conclure de ce fait et du précédent, ainsi que de la transformation de l'aldéhyde vinique en alcool, que les aldéhydes en général sont susceptibles de fixer 2H pour se transformer en alcools, de même qu'elles peuvent fixer O pour se transformer en acides. Il résulte de cette dernière propriété qu'elles donnent des alcools proprement dits auxquels correspond un acide et non des isoalcools. (*Voir* plus bas.)

Acétone. — La transformation des aldéhydes en alcools étant constatée, il devenait intéressant de rechercher si les acétones, participant à la plus grande partie des propriétés des aldéhydes, ne seraient pas, elles aussi, susceptibles de s'hydrogéner de la même manière et de fournir soit un éther, soit un alcool :

$$\underbrace{C^3H^6O}_{\text{Acétone.}} + H^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C\,H^3\end{matrix}\right\}O}_{\text{Éther mixte.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^3H^7\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alcool.}}$$

Comme on pouvait le prévoir en raison de la stabilité du groupement C^3 dans l'acétone, stabilité démontrée par l'action du perchlorure de phosphore, c'est la deuxième hypothèse qui s'est trouvée conforme aux faits.

On fait réagir l'amalgame de sodium sur l'acétone mélangée avec une grande quantité d'eau, dans une fiole fermée par un bouchon que traverse un tube simplement effilé, ou doublement recourbé et plongeant dans une éprouvette pleine d'eau. On ajoute de temps à autre de l'amalgame frais. Lorsque la réaction a marché pendant quelques jours, on voit se séparer à la surface du liquide une couche plus légère, qui augmente lorsqu'on ajoute au mélange une certaine quantité de carbonate de potasse. Cette couche, décantée à l'aide d'un entonnoir, déshydratée au moyen du carbonate de potasse et soumise à la distillation, commence à bouillir vers 75 degrés ou même vers 80 degrés, lorsque la réaction a été suffisamment prolongée. Une grande partie passe entre 80 et 90 degrés; beaucoup moins entre 90 et 100 degrés, et à partir de cette température, le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 175 degrés, où l'on recueille une proportion notable d'un liquide visqueux.

Le produit qui a distillé entre 80 et 90 degrés est formé d'un mélange d'acétone, d'eau et d'un alcool ayant la composition de l'alcool propylique. On peut isoler ce dernier en agitant le liquide avec du bisulfite de soude en solution saturée et en le laissant digérer longtemps avec ce réactif. On filtre ensuite la partie non combinée ou bien on la sépare des cristaux de bisulfite d'acétone-sodium en distillant dans le vide. La distillation se fait à une température où l'on n'a pas à craindre que la combinaison de bisulfite et d'acétone se décompose. Le liquide filtré ou distillé est ensuite rectifié plusieurs fois sur la baryte et bout d'une manière presque constante entre 84 et 86 degrés, mais il renferme encore de l'eau. Ce produit paraît former un

hydrate défini ; il présente une composition à peu près constante, et, chose curieuse, cette composition est celle de l'alcool ordinaire :

I. Produit bouillant de 80 à 85 degrés :

Matière employée...............	gr 0,253
Acide carbonique...............	0,4853
Eau...........................	0,286

II. Produit distillé sur la baryte et bouillant de 84 à 86 degrés :

Matière employée...............	gr 0,255
Acide carbonique...............	0,4815
Eau...........................	0,297

III. Produit bouillant de 84 à 87 degrés, distillé sur la baryte plusieurs fois :

Matière employée...............	gr 0,245
Acide carbonique...............	0,467
Eau...........................	0,288

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C^2H^6O.	$C^3H^8O+\frac{1}{2}H^2O$.	C^3H^8O
C...	52,31	51,49	51,91	52,17	52,17	60,00
H...	12,55	12,94	13,06	13,04	13,04	13,33

Des faits analogues ont été observés pour divers alcools par MM. Berthelot, Erlenmeyer, etc. Pour obtenir l'alcool à l'état anhydre, il a fallu en faire réagir une partie sur le sodium, et distiller le reste sur le produit cristallin qui avait pris naissance. Après cette nouvelle rectification, le liquide a passé à la distillation entre 86 et 88 degrés et a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule C^3H^8O :

Matière employée...............	gr 0,242
Acide carbonique...............	0,535
Eau...........................	0,296

soit :

		C^3H^8O.
C...........	60,29	60,0
H...........	13,59	13,3

L'alcool obtenu a donc bien avec l'acétone la même relation de composition que l'alcool vinique avec l'aldéhyde. Sa composition est celle de l'alcool propylique, mais nous verrons qu'il est néanmoins différent de l'alcool propylique proprement dit et qu'il y a donc lieu de le désigner par le nom d'*alcool isopropylique*.

Il est identique avec l'alcool qu'a obtenu M. Berthelot par l'action de l'acide sulfurique sur le propylène ([1]). Cette identité, rendue probable, par le point d'ébullition des deux produits et par la particularité constatée sur tous deux, de pouvoir se dissoudre à froid dans une solution concentrée de chlorure de calcium, et de devenir insoluble à chaud, a été confirmée par l'étude que M. Berthelot a faite des produits d'oxydation de son alcool. Ce dernier fournit, en effet, de l'acétone, comme l'alcool isopropylique ([2]).

Quoique les procédés que nous venons de décrire puissent donner de l'alcool isopropylique pur, il vaut mieux, lorsqu'on veut être entièrement sûr que le produit ne renferme plus d'acétone, transformer le liquide bouillant entre 80 et 90 degrés en iodure, en y ajoutant du phosphore et de l'iode, comme on fait pour la préparation des éthers iodhydriques. Lorsque l'iode refuse de se dissoudre, et que le mélange dégage d'abondantes vapeurs iodhydriques, on arrête l'opération, et on distille jusqu'à ce que tout l'iodure ait passé. On lave avec une solution étendue de potasse, puis avec de l'eau, on dessèche et on distille. On obtient ainsi un iodure incolore ou légèrement coloré, bouillant entre 90 et 92 degrés, et ayant la composition de l'iodure de

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIII, p. 399.
([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 797.

propyle. L'analyse a donné :

I.	Matière employée	0,4305 gr
	Acide carbonique	0,3365
	Eau	0,161
II.	Matière employée	0,4095
	Acide carbonique	0,324
	Eau	0,162
III.	Matière employée	0,7425
	Iodure d'argent	1,0215

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	C^6H^7I.
C....	21,31	21,57	»	21,17
H....	4,15	4,39	»	4,11
I....	»	»	74,34	74,70

On a trouvé pour la densité à zéro 1,709. La densité de vapeur théorique est de 5,88; on a trouvé 5,97.

Ce chiffre résulte des données suivantes :

Excès du poids du ballon	1^{gr},079
Température de la balance	11°
Température du bain	143°
Hauteur barométrique	761^{mm}
Capacité du ballon	281^{cc}
Air restant	0^{cc}

L'iodure d'isopropyle est identique avec l'iodure que l'on obtient par l'action de l'acide iodhydrique ou de l'iode et du phosphore en proportions convenables sur la glycérine (¹).

L'iodure réagit facilement sur l'acétate d'argent, en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable. L'opération peut se faire dans des tubes scellés, ou dans un appareil disposé de manière à faire refluer les vapeurs. Lors-

---

(¹) ERLENMEYER, *Zeitschrift für Chemie*, p. 362 et 673 (1861).

que tout l'iodure est décomposé, on distille à siccité, on lave le produit avec une solution de carbonate de soude et on isole ainsi un liquide insoluble dans l'eau, qui n'est autre chose que l'acétate correspondant à l'iodure, c'est-à-dire l'acétate d'isopropyle. C'est un liquide d'une agréable odeur éthérée, qui, desséché sur le chlorure de calcium, bout de 90 à 93 degrés. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I.	Matière employée..............	gr 0,2195
	Acide carbonique..............	0,4685
	Eau........................	0,2025

Le même produit a été séché encore une fois et distillé entre les mêmes limites de température ; il a donné :

II.	Matière employée..............	gr 0,207
	Acide carbonique..............	0,4417
	Eau........................	0,1888

ou en centièmes :

	I.	II.	$C^5H^{10}O^2$.
C......	58,20	58,19	58,82
H......	10,25	10,13	9,80

Cet acétate, saponifié par la potasse en vase clos, fournit l'alcool isopropylique pur.

L'iodure d'isopropyle, traité par l'oxyde d'argent humide, laisse dégager une grande quantité de gaz propylène absorbable par l'acide sulfurique, et fournit un liquide formé d'un mélange d'alcool isopropylique et d'oxyde d'isopropyle. Pour préparer l'alcool, il est de beaucoup préférable de passer par l'acétate.

Le butyrate d'isopropyle peut être préparé de la même manière que l'acétate ; mais on l'a obtenu en chauffant, dans des tubes scellés, de l'acide butyrique avec de l'alcool isopropylique purifié par le bisulfite de soude. Ainsi pré-

paré et séparé de l'acide et de l'alcool, par des lavages avec du carbonate de soude et de l'eau, puis séché avec du chlorure de calcium, il bouillait entre 124 et 130 degrés, et possédait une agréable odeur de fruits.

Son analyse a donné :

Matière employée	$0^{gr},253$
Acide carbonique	0,593
Eau	0,2465

ou en centièmes :

		$C^7H^{14}O^2$.
C	63,94	64,61
H	10,83	10,76

En tout ceci, l'alcool isopropylique se comporte exactement comme les alcools proprement dits. Il possède pourtant certaines propriétés spéciales, qui, en même temps que son point d'ébullition, le distinguent de l'alcool propylique normal.

Lorsqu'on l'oxyde par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on recueille un liquide qui, traité convenablement, fournit de l'acétone bouillant à 56 degrés. Cette acétone, chauffée avec de l'oxyde d'argent humide pour voir si elle ne serait pas peut-être mélangée d'aldéhyde propionique, a donné, après élimination de l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré, et neutralisation par le carbonate de baryte, un sel de baryte qui a fourni, pour $0^{gr},1565$ de matière, $0^{gr},1435$ de sulfate de baryte. Il renfermait donc 53,58 pour 100 de baryum et était de l'acétate pur; ce dernier contient en effet 53,72 de baryum.

L'alcool isopropylique régénère donc l'acétone par oxydation, et n'est pas susceptible de donner naissance à un acide renfermant même nombre d'atomes de carbone que lui. On se rend compte de cette propriété, si on remonte à la constitution de l'acétone, et si l'on en déduit celle de

l'alcool isopropylique :

Acétone.	Alcool isopropylique.	Aldehyde propionique.	Alcool propylique.	Acide propionique.
CH^3	CH^3	$C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$	$C\begin{smallmatrix}OH\\H^2\end{smallmatrix}$	$C\begin{smallmatrix}OH\\O\end{smallmatrix}$
|	|	|	|	|
CO	$C\begin{smallmatrix}OH\\H\end{smallmatrix}$	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|	|
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3

On voit à l'inspection de ces formules que, dans l'alcool isopropylique, le carbone qui est en partie saturé par l'oxhydryle (résidu HO) l'est en même temps par 2 C ; c'est donc ce que M. Kolbe a appelé *alcool secondaire*.

Ces formules montrent en même temps qu'on ne peut pas remplacer dans l'alcool isopropylique H^2 par O, de manière à constituer le groupe CO^2H, qui fait d'un composé organique un acide, tandis que ce remplacement se conçoit et s'opère facilement dans l'alcool propylique.

Lorsqu'on verse du brome dans de l'alcool isopropylique, on voit la coloration du brome disparaître peu à peu ; quand la coloration devient permanente, on chauffe doucement. Il se dégage un peu d'acide bromhydrique. Le liquide est à ce moment séparé en deux couches, dont l'une est formée d'eau chargée d'acide bromhydrique et renfermant en outre une petite quantité d'alcool isopropylique non attaqué ; l'autre contient un liquide bouillant de 60 à 63 degrés et un corps qui noircit lorsqu'on élève la température, mais qui peut être distillé dans le vide, et qui a passé entre 130 et 150 degrés sous une pression de 2 centimètres de mercure.

L'analyse a montré que le premier produit est du *bromure d'isopropyle* ; on a trouvé :

	gr
Matière employée	0,255
Acide carbonique	0,2795
Eau	0,136

ou en centièmes :

		C^3H^7Br.
C......	29,89	29,26
H......	5,92	5,69

Le second a la composition d'un mélange d'acétone tribromée et d'acétone tétrabromée :

I.

Matière employée..............	0,553 gr
Acide carbonique..............	0,2085
Eau	0,043

II.

Matière employée..............	0,639 gr
Bromure d'argent..............	1,268

III. Produit distillé une deuxième fois :

Matière employée..............	0,5535 gr
Acide carbonique..............	0,224
Eau	0,044

IV. Même produit :

Matière employée..............	0,4235 gr
Bromure d'argent..............	0,8325

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	$C^3H^3Br^3O$.	$C^3H^2Br^4O$.
C....	10,28	»	11,03	»	12,20	9,63
H....	0,86	»	0,88	»	1,01	0,53
Br...	»	84,44	»	83,64	81,35	85,37

On n'a pas trouvé de bromoforme; M. Linnemann ([1]) avait indiqué la formation de ce produit. Peut-être cette différence tient-elle à ce que ce chimiste aurait employé un

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 133.

alcool impur renfermant encore de l'acétone et de l'eau, tandis que celui que j'ai consacré à cette expérience était entièrement pur. On sait que l'acétone, en présence de la potasse, est transformée par le brome en bromoforme. En présence de l'acétone et de l'eau, il a pu se produire une réaction oxydante analogue, tandis que la présence d'alcool isopropylique non attaqué, à la fin de mon expérience, prouve que, dans les circonstances où je m'étais placé, il n'a pu y avoir une action oxydante énergique.

Voici comment on peut interpréter la réaction. Le brome réagit sur l'alcool isopropylique en lui enlevant simplement 2 H pour le transformer en acétone. L'acétone s'empare d'une autre portion de brome pour former des produits de substitution bromés, et l'acide bromhydrique mis en liberté convertit une partie de l'alcool isopropylique en bromure d'isopropyle, avec élimination d'eau.

La réaction pourrait être exprimée par l'équation

$$6 C^3H^8O + 8 Br = C^3H^3Br^3O + 5 C^3H^7Br + 5 H^2O.$$

Elle est analogue à celle qui se passe lorsque l'on fait agir le chlore ou le brome sur l'alcool. On sait que, dans ce cas, il se produit du chloral et du bromal, en même temps que du chlorure ou du bromure d'éthyle, et des produits d'oxydation, comme l'acide acétique, l'acide formique, etc. Or, l'acétone pouvant être considérée comme l'aldéhyde de l'alcool isopropylique, l'acétone tribromée correspond exactement au bromal.

Ces faits rapprochent l'alcool isopropylique des alcools proprement dits, et l'éloignent des hydrates d'hydrocarbures, ou pseudo-alcools, qui, comme l'a fait voir M. Wurtz, sont transformés par le brome, principalement en bromures $C^nH^{2n}Br^2$ avec élimination d'eau.

L'action du brome sur l'iodure d'isopropyle conduit à des conclusions analogues. Elle s'exerce avec une grande

énergie, et chaque goutte de brome, en tombant dans l'iodure, produit un bruit pareil à celui d'un fer chaud. Il se dégage des vapeurs bromhydriques, et il se dépose, au sein du liquide, une abondante cristallisation d'iode. Lorsque la réaction est terminée, on lave le produit avec de la potasse étendue, on le sèche et on le distille. Il se sépare nettement, après deux distillations, en bromure d'isopropyle formant la très-grande masse du produit, et en un corps bouillant entre 130 et 150 degrés, dont la composition répond à peu près à la formule $C^3H^6Br^2$, mais dont on a eu trop peu entre les mains pour pouvoir décider si c'était du bromure de propylène, ou un isomère.

L'analyse de ce produit a donné :

Matière employée..............	gr 0,288
Acide carbonique..............	0,204
Eau........................	0,0955

ou

		$C^3H^6Br^2$.
C......	19,31	17,84
H......	3,69	2,97

L'iodure d'éthyle est attaqué par le brome aussi vivement que l'iodure d'isopropyle, mais sans qu'il se dégage sensiblement de vapeurs bromhydriques. Tout l'iodure est transformé en bromure, et lorsqu'on distille le produit, qui commence à bouillir à 41 degrés, à 50 degrés tout a passé.

On sait, d'autre part, que M. de Luynes (1), en traitant par le brome l'iodhydrate de butylène, n'a obtenu que du bromure de butylène $C^4H^8Br^2$.

Ainsi l'action du brome sur l'iodure d'isopropyle vient encore rapprocher l'alcool isopropylique des alcools proprement dits. On peut dire que, par leurs propriétés,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 412.

l'alcool isopropylique et probablement les autres alcools dérivés des acétones viennent se placer entre les alcools proprement dits et les hydrates d'hydrocarbures. Ils se rapprochent des premiers par leur manière de se comporter vis-à-vis du brome, et des seconds par la propriété qu'ils ont de fournir, par oxydation, des aldéhydes non susceptibles d'être transformées en acides par simple addition d'oxygène (acétones).

D'après leur constitution, ils se rapprochent davantage de ces derniers, au moins c'est là l'hypothèse la plus probable, car on ne connaît pas encore d'une manière bien certaine la constitution de l'hydrate d'amylène, quoique diverses considérations rendent assez vraisemblable la formule suivante :

$$\begin{array}{c} OH \\ CH^3 - C - CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

qui en ferait un alcool tertiaire.

Nous avons dit plus haut que, quand on distille le produit de l'action de l'hydrogène naissant sur l'acétone, on voit le thermomètre s'arrêter quelque temps vers 100 degrés, puis monter plus ou moins rapidement jusque vers 170 degrés. Il passe, entre ces températures, de l'eau et un produit cristallisable. Entre 170 et 180 degrés, on recueille une quantité notable d'un produit huileux identique avec celui découvert par M. Fittig, dans la réaction du sodium sur l'acétone et nommé par M. Staedeler *pinakone*, parce qu'il est caractérisé par la propriété de former avec l'eau une combinaison cristallisée en belles tables. Lorsqu'au lieu de distiller à feu nu, on a la précaution de distiller les parties supérieures au bain d'huile, le produit que l'on

recueille est lui-même cristallisable, quoique susceptible de surfusion au plus haut degré. Cette dernière propriété est sans doute exaltée encore dans le produit huileux, par la présence d'une trace de matière pyrogénée.

M. Staedeler regardait la pinakone, dont la composition répond à la formule $C^6H^{14}O^2$, comme étant l'hydrate du corps $C^6H^{12}O$ formé par doublement et par désoxydation de l'acétone. Il nous paraît plus naturel et plus conforme aux analogies, de le regarder comme produit par fixation d'un atome d'hydrogène sur une molécule d'acétone, et par doublement de l'espèce de radical monoatomique ainsi constitué. Cette manière de voir rapproche la pinakone de l'hydrobenzoïne, qui se forme aussi par doublement de l'essence d'amandes amères et par fixation de 2H. D'ailleurs les expériences faites depuis semblent prouver que ce mode de formation est général, et que partout où entre en jeu un radical diatomique susceptible de fixer deux atomes d'hydrogène, il peut y avoir fixation de moitié moins d'hydrogène, avec duplication de la molécule. On comprend bien aussi comment le composé formé possède les propriétés d'une sorte de glycol, puisqu'il réunit pour ainsi dire en lui deux molécules d'alcool isopropylique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I. Produit huileux bouillant de 175 à 180 degrés :

Matière employée	0^{gr},2565
Acide carbonique	0,5775
Eau	0,281

II. Le même, autre préparation :

Matière employée	0^{gr},2425
Acide carbonique	0,540
Eau	0,264

III. Partie bouillant de 180 à 190 degrés :

	gr
Matière employée,	0,2757
Acide carbonique	0,6195
Eau	0,3015

IV. Partie distillant de 185 à 190 degrés au bain d'huile et cristallisant :

	gr
Matière employée	0,236
Acide carbonique	0,526
Eau	0,254

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	$C^6H^{14}O^2$.
C....	61,40	60,73	61,28	60,73	61,01
H ...	12,17	12,09	12,14	11,94	11,87

Les cristaux d'hydrate de pinakone, rapidement séchés entre des doubles de papier joseph, ont donné à l'analyse :

	gr
Matière employée	0,467
Acide carbonique	0,522
Eau	0,500

ou

		$C^6H^{14}O^2+6H^2O$.
C.	30,48	31,85
H.	11,89	11,50

On voit que les nombres trouvés s'accordent aussi bien qu'on peut l'espérer dans ces circonstances avec la formule de l'hydrate :

$$C^6H^{14}O^2+6H^2O.$$

Cet hydrate perd de l'eau à l'air ; l'ayant abandonné pen-

dant huit jours sur l'acide sulfurique, on a trouvé à l'analyse des nombres se rapprochant beaucoup de ceux qui expriment la composition de la pinakone anhydre :

	gr
Matière employée..............	0,2335
Acide carbonique..............	0,512
Eau..........................	0,248

ou

C....................	59,80
H....................	11,80

La pinakone distillée au bain d'huile peut rester longtemps à l'état de surfusion, ainsi que nous l'avons dit. Lorsqu'on frotte le fond de la fiole avec une baguette, on voit se former des cristaux, et bientôt le tout se prend en une masse cristalline avec dégagement de chaleur. Dans ces circonstances, la température monte à 42 degrés, et reste assez longtemps stationnaire à ce point. M. Linnemann a considéré la pinakone liquide et la pinakone cristallisée comme étant deux corps isomériques. Nous ne pouvons voir dans l'existence de ces deux modifications qu'un phénomène de surfusion. Pour avoir le droit d'appeler ces corps *isomériques*, il faudrait donner la même qualification à la glace et à l'eau amenée à une température inférieure à son point de congélation dans des conditions convenables.

La pinakone hydratée, ayant été fondue, a cristallisé à 46 degrés. Un peu d'eau s'était séparée des cristaux, et, par conséquent, ce point de cristallisation paraît être celui d'un mélange de pinakone et d'hydrate de pinakone.

La pinakone a une odeur légèrement camphrée. Elle se dissout dans une quantité suffisante d'eau, et forme avec moins d'eau l'hydrate cristallisé dont il a été question et qui peut être obtenu en beaux cristaux par évaporation lente de sa solution. Les cristaux de pinakone se dissolvent dans l'eau avec des mouvements analogues à ceux du cam-

phre; puis, quand la quantité d'eau n'est pas trop grande, on voit se former tout à coup des groupes rayonnés de cristaux d'hydrate. La formation de l'hydrate cristallisé est remarquable surtout avec la pinakone huileuse, dont une goutte, mélangée avec une goutte d'eau sur un verre de montre, se prend aussitôt en cristaux.

Les cristaux d'hydrate de pinakone sont des lames appartenant au type du prisme à base carrée. En mettant une pareille lame quadrangulaire sur le porte-objet du microscope polarisant, on voit immédiatement apparaître la croix et les anneaux qui caractérisent les substances biréfringentes à un axe. Les mesures cristallographiques sont difficiles à prendre à cause de la très-rapide efflorescence des cristaux, qui en ternit les surfaces. J'ai pu pourtant, en opérant très-vite, mesurer l'angle des faces $p\,b^1$, qui a été trouvé de 68° 4′ en moyenne, ce qui donne pour les dimensions de la forme primitive

$$b : h = 0,40268.$$

Les cristaux portent, en outre de b^1 et de p, de petites facettes h^1.

Quant à la pinakone anhydre, on n'en a pas obtenu de cristaux pouvant être mesurés. Cette substance paraît cristalliser dans le type orthorhombique.

Lorsqu'on distille l'hydrate de pinakone, l'eau s'en sépare et passe dans le récipient, mais non sans entraîner une portion notable du produit qui cristallise avec elle; la température s'élève de 100 degrés jusqu'à celle où bout la pinakone anhydre, c'est-à-dire 180 ou 185 degrés.

Le mode de formation de la pinakone pouvait faire prévoir qu'elle serait une sorte d'alcool, ou plutôt de glycol. C'est aussi ce que montrent les expériences suivantes.

Lorsqu'on la traite à froid par l'acide chlorhydrique gazeux, on obtient un produit chloré, qui se décompose

à la distillation, et qui donne, par l'action de la potasse, une huile d'une odeur camphrée et éthérée à la fois. Cette huile, qui bout entre 100 et 110 degrés, et qui se produit aussi lorsqu'on chauffe la pinakone avec l'acide acétique cristallisable, a une composition qui se rapproche de celle correspondant à la formule

$$C^6H^{12}O.$$

L'analyse a donné :

Matière employée..............	0^{gr},2385
Acide carbonique....	0,624
Eau.........................	0,2545

ou

		$C^6H^{12}O.$
C.........	71,41	72,0
H........	11,86	12,0

Ce corps paraît donc être à la pinakone ce que l'oxyde d'éthylène est au glycol; pour la former, la pinakone a perdu H^2O. Elle ne paraît pas être susceptible de perdre cette molécule d'eau par la simple action de la chaleur. L'ayant chauffée à une température très-élevée, dans un tube scellé, je l'ai retrouvée non décomposée et simplement un peu brunie. Elle ne se comporte donc pas en ce point comme les hydrates d'hydrocarbures de M. Wurtz. Il en est d'ailleurs de même de l'alcool isopropylique qui résiste parfaitement à une température suffisante pour décomposer l'hydrate d'amylène.

Le perchlorure de phosphore agit très-vivement sur la pinakone et la transforme avec dégagement d'acide chlorhydrique en un chlorure qu'on n'a pas encore réussi à obtenir pur, mais dont la composition paraît être celle du chlorure d'hexylène. Le produit paraissant se décomposer par la distillation sous la pression ordinaire (il bout vers 160 degrés), on l'a distillé dans le vide. Une portion recueil-

lie entre 60 et 65 degrés dans le vide, a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée..............	0,260
Acide carbonique..............	0,456
Eau..........................	0,1715

ou en centièmes :

		$C^6H^{11}Cl^2$.
C.........	47,83	46,45
H.........	7,30	7,74

Il est probable, et c'est ce que tendent à indiquer aussi d'autres analyses faites avec des produits distillés dans l'air, que le chlorure, $C^6H^{12}Cl^2$, se décompose facilement en $C^6H^{11}Cl$ et HCl ; il pourrait aussi s'être formé des produits chlorés qui resteraient mélangés avec le chlorure cherché. Ces deux circonstances rendraient compte de la difficulté qu'on a éprouvée à obtenir le chlorure, $C^6H^{12}Cl^2$, à l'état de pureté.

Lorsqu'on traite par le sodium le chlorure, $C^6H^{12}Cl^2$, on obtient un liquide très-fluide bouillant entre 66 et 70 degrés, qui a l'odeur d'un hydrocarbure et qui paraît être un hexylène. On n'a pas réussi non plus encore à l'obtenir pur. Il aurait fallu sans doute opérer sur de plus grandes quantités de matière. Nous nous proposons de revenir sur tous ces composés, qui nous paraissent offrir un intérêt particulier à cause de leur constitution spéciale.

Nous avons déjà dit, en effet, que la pinakone réunit, pour ainsi dire, 2 molécules d'alcool isopropylique. Les faits que nous venons d'énumérer prouvent en outre que ce groupement jouit d'une stabilité assez grande et peut même fournir un hydrocarbure. On ne peut donc pas douter que les 2 molécules d'acétone qui sont venues s'unir en s'hydrogénant pour constituer la pinakone, ne soient unies par une atomicité de carbone ; il ressortira de là pour

la pinakone la constitution exprimée par le symbole suivant :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ HOC & - & COH \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array}$$

et d'après laquelle elle est un isoglycol incapable de fournir un acide par simple remplacement de H^2 par O. C'est ce qui la distingue, en même temps que la constitution même du radical hydrocarboné qu'elle renferme, des glycols proprement dits :

$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ C^nH^{2n} \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

capables de donner deux acides, et des hémipseudoglycols [1], tels que le propylglycol :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

qui ne peut en donner qu'un.

La formule de la pinakone nous la montre aussi comme de l'éthylglycol tétraméthylé, et l'hexylène qui en dérive comme de l'éthylène tétraméthylé.

Méthylbutyryle. — Il y avait un intérêt assez grand à étendre cette étude à des acétones d'un ordre plus élevé.

---

[1] Dossios, *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. VIII, p 208.

C'est ce que j'ai fait, en m'attachant principalement au méthylbutyryle, qui devait donner un alcool isomérique avec l'alcool amylique et avec l'hydrate d'amylène, et dont les relations avec ces derniers étaient curieuses.

Le métylbutyryle avait été préparé assez en grand par distillation du butyrate de chaux et de l'acétate de soude. (On a opéré sur 1 kilogramme d'acide butyrique.) Après un grand nombre de fractionnements et de traitements par le bisulfite de soude, afin d'éloigner certains hydrocarbures, on a obtenu le produit dont l'analyse est donnée page 371.

Ce corps étant insoluble dans l'eau, on a pensé que sa transformation par l'amalgame de sodium serait difficile, le contact du produit avec l'hydrogène naissant ne pouvant être très-parfait. On a préféré opérer de la manière suivante, qui a donné de bons résultats et qu'on peut recommander pour des cas analogues. Le méthylbutyryle a été versé dans une fiole renfermant de l'eau, et choisie d'une dimension telle, que le méthylbutyryle y formât une couche de 1 centimètre d'épaisseur environ. On a laissé tomber dans le liquide de très-petits fragments de sodium; la petite quantité d'eau dissoute dans le méthylbutyryle, et plus tard l'alcool formé suffisent pour donner lieu à un dégagement d'hydrogène au contact même du produit qu'il s'agit de transformer, le sodium restant dans le méthylbutyryle en raison de sa faible densité.

En continuant l'opération assez longtemps, on arrive à transformer presque entièrement le méthylbutyryle en un alcool. On sépare ce dernier en laissant le mélange pendant longtemps en contact avec du bisulfite de soude, qui se combine avec le méthylbutyryle non transformé.

L'alcool obtenu distille en grande partie de 120 à 123 degrés; il a une odeur qui rappelle plutôt celle du méthylbutyryle que celle de l'alcool amylique.

L'analyse a donné :

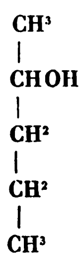
		gr
I.	Matière employée	0,223
	Acide carbonique	0,5625
	Eau	0,276
II.	Matière employée	0,2045
	Acide carbonique	0,5105
	Eau	0,2555

soit en centièmes :

	I.	II.	$C^5H^{12}O$.	$C^5H^{10}O$.
C	68,79	68,08	68,18	69,76
H	13,75	13,88	13,63	11,62

Le premier produit avait été purifié avec moins de soin, et renfermait probablement encore une petite quantité de méthylbutyryle.

On peut appeler *alcool iso-amylique* le dérivé du méthylbutyryle, de même qu'on a appelé *alcool isopropylique* celui de l'acétone. D'après son mode de formation, sa constitution peut être exprimée par la formule



Il est, parmi les alcools isomériques qui renferment C^5, celui dont la constitution est la plus certaine. Différent de l'alcool amylique et de l'hydrate d'amylène, il est peut-être identique avec l'alcool que M. Wurtz a obtenu en transformant un iodure préparé par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylallyle.

En effet, si l'iodure d'allyle est

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2I \end{array}$$

l'éthylallyle doit être

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et l'iodhydrate d'éthylallyle peut avoir une constitution exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHI \\ | \\ C^3H^7 \end{array}$$

d'où résulte pour l'alcoöl de M. Wurtz une constitution identique avec celle de l'alcool iso-amylique. Les propriétés des deux produits sont très-voisines; mais pour prononcer sur des isoméries de cet ordre-là, il faut une étude attentive d'un grand nombre de propriétés des corps, et, dans le cas actuel, les difficultés de préparation sont telles, que jusqu'ici on n'a pas pu obtenir une quantité suffisante de produits purs pour réaliser toutes les expériences nécessaires. Pour l'alcool iso-amylique, la difficulté capitale consiste dans la préparation du méthylbutyryle pur.

En traitant l'alcool iso-amylique par l'iode et le phosphore, on le transforme en un iodure qui bout vers 145 ou 147 degrés, mais qui n'a pu être obtenu entièrement pur. Il a donné à l'analyse :

I. Produit recueilli entre 144 et 149 degrés :

Matière employée	0gr,2415
Acide carbonique	0,276
Eau	0,1275

II. Produit recueilli entre 142 et 147 degrés, après une nouvelle distillation :

Matière employée	0gr,273
Acide carbonique	0,312
Eau	0,145

ou en centièmes :

	I.	II.	$C^5H^{11}I$.
C	31,18	31,16	30,30
H	5,86	5,89	5,55

Cet iodure réagit sur l'acétate d'argent en donnant de l'amylène bouillant vers 40 degrés et susceptible de se combiner avec le brome. Il se forme en même temps un éther bouillant de 130 à 135 degrés, d'une agréable odeur acétique éthérée, et dont l'analyse a donné :

Matière employée	0gr,218
Acide carbonique	0,510
Eau	0,2055

ou

		$C^7H^{14}O^2$.
C	63,80	64,61
H	10,48	10,77

Ces nombres se rapprochent beaucoup de ceux exigés par la formule $C^7H^{14}O^2$ ou $C^5H^{11}O.C^2H^3O$. Le léger écart, ainsi que celui remarqué dans les analyses d'iodure, s'explique par la présence d'une très-petite quantité de méthylbutyryle dans les produits.

L'hydrogénation du méthylbutyryle fournit aussi une pinakone. En effet, on a obtenu un liquide visqueux bouil-

lant de 220 à 225 degrés, et qui a donné l'analyse :

Matière employée....................	$0^{gr},282$
Acide carbonique....................	0,726
Eau..........................	0,309

ou

		$C^{10}H^{22}O^2$.
C.................	70,21	68,96
H.................	12,17	12,24

Elle pouvait être mélangée de son anhydride $C^{10}H^{20}O$, qui est plus riche en carbone.

Butyrone. — L'hydrogène naissant réagit de même sur la butyrone et la transforme en un alcool qui, traité par l'iode et le phosphore, fournit un iodure bouillant vers 185 degrés; ce dernier a donné à l'analyse :

Matière employée....................	$0^{gr},370$
Acide carbonique....................	0,516
Eau..........................	0,2285

ou

		$C^7H^{15}I$.
C.................	38,03	37,16
H.................	6,86	6,63

Ici encore on remarque un petit excès de carbone occasionné sans doute par la présence d'une petite quantité de butyrone.

Méthylbenzoyle. — On a constaté que le méthylbenzoyle fixe également de l'hydrogène. M. Linnemann a d'ailleurs fait voir qu'il en est de même de la benzophénone.

La réaction de l'hydrogène naissant sur les acétones peut donc être regardée comme générale et comme très-propre à fournir un grand nombre d'alcools secondaires qu'il serait fort difficile d'obtenir autrement. La synthèse de l'hydrocarbure se fait dans la préparation de l'acétone, et celle-ci, comme on l'a vu, se transforme facilement en un alcool.

SYNTHÈSE DE L'ACÉTONE.

L'hypothèse de M. Chancel et de Gerhardt sur la nature des acétones appelait naturellement une vérification directe par voie de synthèse, après toutes les vérifications indirectes qui avaient pu être faites en mettant en évidence les analogies qui lient les acétones aux aldéhydes.

Dès 1858, M. Lieben et moi, nous avions tenté de préparer le corps indiqué dans les Traités de Chimie ([1]) comme acétylure de potassium, afin de faire réagir sur lui l'iodure de méthyle. Nous n'avons pu réussir à obtenir cet acétylure. Le potassium et le sodium attaquent d'abord l'aldéhyde avec une extrême énergie; mais presque aussitôt la réaction s'arrête, et on ne parvient à dissoudre qu'une quantité insignifiante du métal. Une portion de l'aldéhyde se résinifie. En ajoutant de l'iodure de méthyle et en chauffant, on n'obtient aucun produit ressemblant à l'acétone. On n'arrive pas à un résultat meilleur en ajoutant dès l'abord l'iodure de méthyle, pour modérer la réaction et utiliser immédiatement l'acétylure qui aurait pu se former. Il se produit de petites quantités d'un liquide soluble dans l'eau, séparable par le carbonate de potasse, irritant vivement l'odorat, et qui est probablement identique avec l'acraldéhyde de M. Bauer ([2]).

Après la découverte des radicaux organométalliques zinc-éthyle et zinc-méthyle, et l'entrée de ces corps précieux dans les usages du laboratoire, des essais devaient être faits naturellement pour reproduire l'acétone par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle. En effet, pendant que je m'occupais à étudier cette intéressante réaction, MM. Pebal et Freund ([3]) la menaient heureusement à fin et reproduisaient non-seulement l'acétone ordinaire, mais

([1]) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 664.
([2]) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 294.
([3]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 21, et t. CXVIII, p. 1.

encore l'éthylacétyle, la propione ou éthylpropionyle et l'éthylbenzoyle.

Toutefois, j'ai été assez heureux, même après le beau travail des deux chimistes allemands, pour trouver un autre procédé de synthèse de l'acétone, et cela en partant d'un composé dans lequel l'acétyle n'est pas tout formé, mais qui se transforme facilement en dérivés de ce radical.

On sait que M. Harnitz-Harnitzky ([1]) a obtenu, par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde, un chlorure très-intéressant, le *chloracétène*, qui jouit de la propriété de régénérer l'aldéhyde lorsqu'il est mis en contact avec l'eau ([2]). J'ai pensé qu'en faisant réagir ce corps sur l'alcool méthylique sodé on devrait obtenir de l'acétone; c'est en effet ce qui a lieu.

Le chloracétène, cristallisable à zéro, a été préparé avec l'aide obligeante de M. Harnitzky, qui a bien voulu me prêter son concours pour cette opération pénible et délicate. L'oxychlorure de carbone était préparé en faisant arriver des courants d'oxyde de carbone et de chlore, réglés de manière que l'oxyde de carbone fût toujours en excès, dans une série de ballons exposés au soleil, au sortir desquels le gaz passait dans une cornue doucement chauffée, dans laquelle venaient se rendre les vapeurs d'aldéhyde distillées d'une fiole. Les produits se condensaient dans une suite de récipients soigneusement refroidis à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le liquide recueilli ayant été distillé, pour le séparer d'une certaine quantité de paraldéhyde

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 649 (1859).

([2]) J'ajouterai à cette occasion que l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'acétone ne fournit pas de composé analogue au chloracétène. J'ai obtenu seulement un corps ayant la composition de l'acétone bichlorée, et provenant sans doute de la petite quantité de chlore qui reste mélangée à l'oxychlorure de carbone. On comprend d'ailleurs bien, en remontant à la constitution de l'acétone, qu'elle ne puisse pas fournir un chlorure, en perdant O et H remplacés par Cl, à la manière de l'aldéhyde.

formée, les parties recueillies vers 50 degrés ont cristallisé lorsqu'on les a refroidies avec de la glace.

Le produit a été pesé; on a pesé d'autre part une quantité correspondante de sodium, qu'on a dissoute dans de l'esprit de bois préparé avec l'oxalate de méthyle, puis distillé sur du sodium d'abord, et ensuite sur de l'acide phosphorique [1]. On a chassé par des distillations la plus grande partie de l'excès d'esprit de bois, puis on a ajouté le chloracétène par petites portions. Il est indispensable de faire toutes ces opérations séance tenante, parce que le chloracétène se décompose spontanément du jour au lendemain. La réaction est assez tranquille et s'achève à l'aide d'une douce chaleur; il se dépose du chlorure de sodium. On soumet le mélange à la distillation, et on ajoute au produit recueilli du chlorure de calcium sec réduit en poudre, pour absorber une partie de l'esprit de bois auquel le produit devait être mélangé.

La poudre se transforme rapidement en une bouillie presque solide, sur laquelle nage un liquide limpide. Après avoir laissé reposer le mélange quelque temps, on a distillé au bain-marie, et on a recueilli tout ce qui passait.

Le produit distillé a été enfin traité par une solution concentrée de permanganate de potasse, afin d'oxyder l'alcool méthylique, qui aurait pu n'être pas complétement retenu par le chlorure de calcium. Péan de Saint-Gilles [2] a fait voir que l'acétone n'est pas facilement attaquée par cet agent.

On a obtenu de la sorte un liquide ayant l'odeur de l'acétone ordinaire, soluble dans l'eau, et qui, desséché à l'aide du chlorure de calcium fondu, passait à la distillation entre

---

[1] *Voir* Note sur les éthers méthylsiliciques, par MM. Friedel et Crafts [*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 972 (1865) et *Bulletin de la Société Chimique*, 2e série, t. III, p. 356].

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 355 (1858).

56 et 60 degrés. L'analyse a donné des nombres se rapprochant de ceux qui correspondent à l'acétone, mais avec un déficit sur le carbone et un excès sur l'hydrogène indiquant la présence d'une petite quantité d'alcool méthylique.

Deux nouveaux traitements par le permanganate de potasse et par le chlorure de calcium ont enfin fourni un produit bouillant de 56 à 57 degrés, et donnant à l'analyse :

Matière employée	$0^{gr},226$
Acide carbonique	0,510
Eau	0,219

ou en centièmes :

		C^3H^6O.
C	61,49	62,06
H	10,76	10,34

Le même produit a servi à une détermination de densité de vapeur par le procédé de Gay-Lussac. On a trouvé :

Matière employée	$0^{gr},1657$
Hauteur barométrique	$764^{mm},9$
Température extérieure	20°
Température du bain	100°
Volume de la vapeur	$106^{cc},0$
Hauteur du mercure dans l'éprouvette	$132^{mm},5$

d'où l'on conclut D = 1,98. Théorie : 2,0085.

Agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude, le produit s'y dissout en s'échauffant et se prend avec elle en une masse cristalline formée d'écailles brillantes et nacrées.

Le produit obtenu est donc bien de l'acétone, et on voit que le chloracétène réagit sur l'esprit de bois sodé suivant l'équation

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CCl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} CH^3 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + NaCl$$

Le chloracétène échangeant Cl contre OH, pour former de l'aldéhyde, peut aussi échanger le même Cl contre OCH^3 et donner de l'acétone.

Cette synthèse, quoique exécutée par une voie tout à fait différente de celle de MM. Pebal et Freund, conduit aux mêmes conclusions sur la constitution de l'acétone. Il en est de même de celle plus récente de M. Wanklyn, qui a obtenu la propione par l'action de l'oxyde de carbone sur le sodium-éthyle.

SADI CARNOT.

NOTICE BIOGRAPHIQUE (¹);

PAR LE COMTE PAUL DE SAINT-ROBERT.

De toutes les conquêtes de l'esprit humain qui, dans notre siècle, ont étendu le domaine de la science, il n'en est peut-être aucune aussi importante que l'application de la Mécanique aux phénomènes de la chaleur, soit par les nouveaux horizons qu'elle ouvre aux recherches des savants, soit par les avantages que peut en tirer la pratique.

La nouvelle science qui en est résultée, la *Thermodynamique*, sortie à peine de son berceau, nous laisse entrevoir l'époque où tous les phénomènes physiques, chimiques et même physiologiques viendront se ranger sous les lois de la Mécanique, qui par là deviendra la science universelle.

C'est à Sadi Carnot qu'appartient le mérite de la première application de la science du mouvement aux effets produits par la chaleur. C'est dans un écrit aussi petit de volume que riche d'idées originales et ingénieuses, publié en 1824 (²), que sont contenues les méthodes de raisonnement dont la nouvelle science fait sans cesse usage, et que se trouve énoncé, pour la première fois, l'un des deux principes sur lesquels elle repose.

(¹) Extrait des *Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino*, vol. IV.

(²) *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.* In-8; 1824. Paris, chez Bachelier, libraire. (Gauthier-Villars, successeur.)

Ravi aux sciences par une mort prématurée, Sadi Carnot n'a pu que poser les bases du nouvel édifice que d'autres devaient avoir la gloire d'achever.

Ses recherches ne furent pas d'abord appréciées à leur juste valeur : elles ne portèrent leur fruit qu'après sa mort et lorsque la découverte d'un nouveau principe, le principe de Mayer, vint les compléter.

L'admiration que m'a inspirée la lecture de l'Ouvrage de Sadi Carnot m'a fait désirer vivement de connaître les vicissitudes de son existence; car on aime à se retracer la vie de ces hommes d'élite qui, en se frayant des routes nouvelles, ont reculé les bornes de la science, et par là ont acquis des droits à la reconnaissance de la postérité, dont ils sont devenus les bienfaiteurs.

Vainement ai-je ouvert une foule de Dictionnaires biographiques : ou ils ne font point mention de Sadi Carnot ou ils ne lui consacrent que quelques mots. La seule Notice moins sommaire, quoique bien insuffisante, que j'aie trouvée, est celle qu'a publiée, dans le tome LV de la *Revue encyclopédique*, son ancien camarade à l'École Polytechnique, M. Robelin.

Trompé dans mon attente, j'ai cru pouvoir m'adresser à son neveu, M. Sadi Carnot, Ingénieur des Ponts et Chaussées à Annecy, qui, avec une obligeance extrême, dont je lui suis sincèrement reconnaissant, a bien voulu rédiger à mon intention une Notice sur la vie de son illustre parent. C'est cette Notice qu'avec la permission de l'Auteur, je m'empresse de communiquer à l'Académie, en la faisant suivre d'une analyse de l'Ouvrage de Sadi Carnot.

Amené par mes études à m'occuper de travaux de même nature, j'ai voulu contribuer, de mon côté, et autant que mes efforts pouvaient me le permettre, à rendre hommage à la mémoire d'un homme à qui les circonstances n'ont pas permis de développer tout son génie, que la mort a arrêté au début de sa course, mais dont le nom doit être à jamais gravé au frontispice de la nouvelle science.

I. — « Sadi Carnot (Nicolas-Léonard) naquit le 1er juin 1796, au palais du Luxembourg, que son père habitait comme Membre du Directoire exécutif.

» Le général Carnot avait eu, avant lui, deux fils, morts tous deux en très-bas âge. Il en eut un plus tard, en 1801, Hippolyte Carnot, aujourd'hui député de Paris.

« L'usage n'était plus alors de prendre ses prénoms dans le » catalogue de l'Église, mais dans l'histoire des anciennes républiques : c'étaient les Lycurgue, les Gracchus, les Brutus. Le » général Carnot n'aimait pas ces démonstrations : il choisit pour » son enfant le nom d'un sage de l'Orient, qui n'a laissé que de » belles poésies et des préceptes de morale : il l'appela *Sadi* (¹). »

» D'une complexion délicate, Sadi Carnot raffermit sa santé par les exercices du corps dans lesquels il excellait. Il passa les premières années de son enfance à Saint-Omer, où, durant la proscription qui frappa le Directeur après le 18 fructidor, avait dû se réfugier sa mère, fille de Jacques Dupont, ancien Directeur des Établissements militaires de l'Ost-Frise, qui avait reçu en 1792 une pension de l'État à titre de *récompense nationale*.

» Lorsque, sous le Consulat, Carnot put rentrer en France et fut nommé Ministre de la guerre, il emmenait souvent son fils à la Malmaison où il allait travailler avec Bonaparte. La femme du Premier Consul, qui fut plus tard l'Impératrice Joséphine, avait pris le jeune Sadi en grande affection, et le demandait parfois à sa mère pour des matinées entières.

» Carnot dirigeait lui-même l'éducation de ses enfants, et il n'envoya son fils aîné suivre les cours du Lycée Charlemagne que pour le préparer aux examens de l'École Polytechnique. Il avait reconnu en lui, de très-bonne heure, un goût décidé et une aptitude spéciale pour les sciences exactes, et il le dirigea dans cette voie, sans négliger de développer son intelligence par l'étude des sciences naturelles, l'exercice pratique des langues vivantes et la lecture des meilleurs classiques latins.

» Sadi Carnot entra à l'École Polytechnique en septembre 1812, à l'âge de seize ans. L'année suivante, il sortit le premier dans l'artillerie; mais, trouvé trop jeune et trop délicat, il resta une année de plus à l'École, d'où il sortit dans le génie en l'année 1814. Il y était encore au moment de l'attaque de Paris par

(¹) *Mémoires sur Carnot*, par son fils, t. II, p. 88.

les alliés, et fit ses premières armes à la butte Chaumont, avant d'aller rejoindre son père qui défendait encore Anvers contre les forces anglaises et prussiennes, et ne remit la place que le 3 mai à un Commissaire du nouveau gouvernement.

» Il avait eu pour camarades à l'École le général Duvivier, tué à Paris en juin 1848, M. Chasles, aujourd'hui Membre de l'Académie des Sciences, M. Robelin, qui a publié une Notice nécrologique sur lui dans la *Revue encyclopédique* en août 1832 (1).

» A l'École de Metz, en 1814 et 1815, Sadi Carnot rédigea plusieurs Mémoires scientifiques qui le firent distinguer; mais, sous le gouvernement des Bourbons, il devait être tenu à l'écart, et on l'envoya de garnison en garnison, et souvent dans de petites forteresses, où il ne trouvait dans son service que des travaux purement matériels.

» Il s'ennuya du métier, et lorsque le Corps de l'état-major fut formé en 1819, les Officiers de toutes armes étant autorisés à s'y présenter, il alla à Paris subir les examens et fut admis le second comme Lieutenant dans ce nouveau Corps. Il n'y trouva pas l'emploi de son intelligence et s'occupa de travaux entièrement étrangers au métier. En 1824 il publia ses *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance,* sans prendre d'autre titre que celui d'*ancien Élève de l'École Polytechnique*. M. Girard, de l'Institut, rendit compte de cet Ouvrage à l'Académie des Sciences et dans la *Revue encyclopédique*, en juillet 1824. Il devait être suivi de plusieurs autres qui sont restés à l'état d'ébauche.

» Lorsqu'en 1826 une Ordonnance royale fit rentrer dans la ligne les Lieutenants d'état-major, Sadi Carnot fut rappelé dans le Corps du génie par ses anciens chefs et y rentra avec le grade de Capitaine. Mais en 1828, lassé du métier et désireux de se vouer plus librement à ses étude favorites, il donna sa démission.

» Son esprit ne se confinait pas dans la culture des sciences mathématiques et de leurs applications. Dédaigneux, à sa sortie de l'École, des études philosophiques, il s'adonna plus tard, avec une remarquable pénétration, aux sciences économiques.

---

(1) Tome LV, p. 528.

» Dès l'année 1821, son père disait devant lui : « Lorsque de » vrais Mathématiciens s'adonneront à l'économie politique et y » appliqueront la méthode expérimentale, il se créera une science » nouvelle, une science qui n'aura besoin que d'être échauffée » par l'amour de l'humanité pour transformer le gouvernement » des États. » Il avait reconnu en lui plusieurs des qualités propres à former l'économiste.

» Sadi Carnot avait un sentiment très-développé des arts, et, comme beaucoup de Mathématiciens, il était passionné musicien. Le choix de ses lectures indique le caractère de son goût littéraire : Pascal et Molière ne quittaient pas sa table; il les savait presque par cœur.

» Son esprit, d'ailleurs, était également ouvert à toutes les branches des connaissances. Il fréquentait avec la même assiduité le Musée du Louvre et la Bibliothèque royale, le Jardin des Plantes et le Conservatoire des Arts et Métiers.

» Il visitait fréquemment les usines, afin de s'initier aux procédés de la fabrication, et donna souvent des avis utiles à M. Clément Desormes, professeur au Conservatoire, chimiste et industriel.

» Il était très-réservé, sauvage même. Pourtant, quand il consentait à aller dans le monde, on ne tardait pas à le remarquer pour l'originalité de sa conversation, et, en petit comité, il se montrait plein d'esprit et de gaieté.

» Ses opinions politiques étaient hautement républicaines. Il s'attacha à développer l'enseignement populaire, et fut un des fondateurs de l'Association Polytechnique, formée par d'anciens élèves de l'École. Il manifesta nettement ses tendances en 1830, dans les réunions populaires, mais sans chercher jamais à fixer sur lui l'attention publique. Voyant les espérances de la démocratie ajournées, il se confina de nouveau dans son cabinet d'étude et dans son laboratoire, et se mit particulièrement à étudier les propriétés physiques des gaz.

» Surpris au milieu d'un travail excessif, vers la fin de juin 1832, par une fièvre scarlatine qui dégénéra en fièvre cérébrale et l'affaiblit beaucoup, Sadi Carnot succomba en quelques heures à une attaque de choléra, le 24 août, emportant avec lui les résultats

de savantes recherches, et laissant, avec ses *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, quelques travaux inachevés qui sont restés inédits. »

II. — La seule production scientifique que nous possédions de Sadi Carnot date de l'année 1824; elle est intitulée *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*.

Ce petit Ouvrage a été le point de départ des travaux qui ont constitué la Thermodynamique dans son état actuel. Dans ses cent dix-huit pages sont renfermées les idées qui forment le noyau de cette nouvelle science.

Depuis longtemps on a dit que dans le monde physique, comme dans le monde intellectuel, tout est soumis à la loi de continuité; que nous nous traînons, pour ainsi dire, d'une vérité à la vérité voisine. Cependant l'Ouvrage que nous nous proposons d'analyser paraît faire exception à cette règle. En effet, tout y est original et l'on ne trouve dans les écrits antérieurs aucune trace des conceptions qu'il contient. C'est à ce titre qu'il mérite plus particulièrement de fixer notre attention.

L'Auteur y envisage la production du travail mécanique, au moyen de la chaleur, d'une manière indépendante d'aucun mécanisme, d'aucun agent particulier. Ses raisonnements sont applicables, non-seulement aux machines à vapeur, à air, etc., mais à toute machine thermique imaginable, quelle que soit la substance mise en œuvre et quelle que soit la manière dont on agit sur elle.

Il commence par faire remarquer que la production du travail mécanique au moyen de la chaleur est toujours accompagnée du passage de la chaleur même d'un corps où la température est plus élevée à un autre corps où elle est plus basse.

Dans toute machine mise en mouvement par la chaleur, on a, en effet, d'une part une source de chaleur et de l'autre un réfrigérant et, entre les deux, un corps qui, mis tour à tour en contact avec l'une et avec l'autre, produit, par ses alternatives de dilatations et de contractions, le travail dont on a besoin.

Il est naturel de s'adresser ici cette question : le travail produit

par la chaleur dépend-il de la substance intermédiaire, choisie comme sujet d'action de la chaleur?

Sadi Carnot, en s'appuyant sur l'impossibilité du mouvement perpétuel, démontre *que le travail produit est indépendant de la nature de l'agent intermédiaire, et que sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport de la chaleur.*

On comprend toute l'importance de cette proposition. Si son effet se bornait à faire abandonner certains projets chimériques qui aboutissent à vouloir retirer de la chaleur plus de travail mécanique qu'elle n'en peut fournir, ce serait déjà un grand service rendu aux inventeurs et comme un phare destiné à éclairer l'écueil.

Mais pour obtenir le plus grand travail possible entre deux températures données, il est nécessaire de remplir une condition, et cette condition est : qu'il ne se produise, dans les corps employés à réaliser le travail mécanique de la chaleur, aucun changement de température qui ne soit dû à un changement de volume. Réciproquement, toutes les fois que cette condition sera remplie, le maximum de travail sera atteint.

Dans la construction des machines thermiques, on ne devra jamais perdre de vue ce principe; car il en est la base fondamentale. Si l'on ne peut pas l'observer rigoureusement, il faut du moins s'en écarter le moins possible.

Tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume est nécessairement dû au passage direct de la chaleur d'un corps plus ou moins échauffé à un corps plus froid. Ce passage a lieu principalement au contact de corps de températures diverses ; aussi, un pareil contact doit-il être évité autant que possible. Il ne peut pas être évité complétement, sans doute, mais il faut du moins faire en sorte que les corps mis en contact les uns avec les autres diffèrent peu entre eux de température.

L'Auteur fait voir de quelle manière, avec des enveloppes supposées imperméables à la chaleur, on réussirait à construire des machines qui pourraient satisfaire exactement à cette condition fondamentale.

Après avoir établi sa proposition, Sadi Carnot entreprend de déterminer quel est le travail maximum qui peut être produit par

une certaine quantité de chaleur, passant d'une source à un réfrigérant dont les températures sont déterminées. Ici les données physiques nécessaires lui ont fait défaut, et il n'a pu qu'établir la proposition : que le passage de la chaleur d'une température à une autre plus basse, ou la *chute* de la chaleur, comme il l'appelle, produit plus de travail dans les degrés inférieurs que dans les degrés supérieurs.

Ainsi, une quantité donnée de chaleur développera plus de travail en passant d'un corps maintenu à 1 degré à un autre maintenu à zéro degré, que si ces deux corps eussent été à 101 degrés et à 100 degrés.

Il a entrevu, en outre, que le travail produit est proportionnel à la différence de température entre la source de chaleur et le réfrigérant; mais il n'a pu formuler nettement, avec les seules données expérimentales qu'on possédait de son temps, la loi suivant laquelle varie le travail de la chaleur dans les différents degrés de l'échelle thermométrique.

Aujourd'hui nous savons *que le travail produit est directement proportionnel à la chute de la chaleur et inversement proportionnel à la température* ABSOLUE ou à la température évaluée à partir du *zéro absolu*, point de la privation totale de chaleur, qui a été fixé, d'après des données expérimentales et des déductions théoriques, à 274 degrés au-dessous de la température de la glace fondante.

Tel est le théorème qu'on appelle ordinairement *second principe* de la Thermodynamique ou *principe de Carnot*, parce que c'est lui qui a montré le chemin pour y arriver. C'est ce théorème qui a servi, entre les mains de MM. Clausius, William Thomson, Rankine et autres, conjointement avec le *principe de l'équivalence* ou *principe de Mayer*, à élever l'édifice de la nouvelle doctrine de la chaleur qui est venue modifier profondément toutes les théories de la Physique.

A l'époque où Sadi Carnot s'occupait de ses recherches, tout le monde acceptait, et lui avec les autres, l'hypothèse de la matérialité et, par conséquent, de l'indestructibilité de la chaleur, bien qu'il exprime, dans plusieurs endroits de son livre, un doute marqué sur son exactitude. D'après cette hypothèse, la produc-

tion du travail lui parut due, non à une consommation réelle de la chaleur, mais à son transport d'un corps chaud sur un corps froid, à sa *chute*, comme il s'exprime, d'une température plus élevée à une température plus basse. Ainsi, il supposa que la chaleur empruntée à la source plus chaude est versée intégralement dans le réfrigérant; que, par exemple, dans une machine à vapeur, la vapeur d'eau rend, en devenant liquide, au condenseur toute la chaleur qu'elle a reçue du combustible à travers les parois de la chaudière.

Or cela est en contradiction avec le principe de Mayer, car le travail ne peut être produit qu'aux dépens d'une certaine quantité de chaleur qui doit disparaître pendant l'opération. En effet, on a reconnu depuis que la vapeur apporte au condenseur moins de chaleur qu'elle n'en prend à la chaudière, et que la chaleur consommée à l'intérieur de la machine est proportionnelle au travail effectif de la vapeur.

Heureusement la proposition de Carnot, bien qu'établie dans l'hypothèse erronée de la matérialité de la chaleur, n'en est pas moins vraie. Une très-légère modification dans la forme de la démonstration de Carnot suffit pour la rendre acceptable dans la théorie actuelle de la chaleur, comme l'ont fait voir presque en même temps M. Clausius, en Allemagne, et M. W. Thomson, en Angleterre.

Au lieu de faire dépendre la démonstration de l'impossibilité du mouvement perpétuel, M. Clausius s'appuie sur le principe suivant : *La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid dans un corps plus chaud.*

M. W. Thomson fonde sa démonstration sur l'axiome suivant, qui n'est pas moins évident : *Il est impossible, au moyen d'agents matériels inanimés, de tirer aucun effet mécanique d'une substance quelconque, en abaissant sa température au-dessous de la température des corps qui sont les plus froids, parmi tous ceux qui environnent cette substance.*

Ces deux axiomes, l'un physique, l'autre mécanique, quoique différents dans la forme, sont, au fond, la conséquence l'un de l'autre.

Ainsi la chaîne des raisonnements de Sadi Carnot, un moment rompue, a pu être facilement renouée, et son théorème, mis d'ac-

cord avec le principe de Mayer, est devenu l'une des deux colonnes qui supportent tout l'édifice de la Théorie mécanique de la chaleur.

Sadi Carnot, en appliquant sa méthode de raisonnement à la recherche de certaines propriétés des gaz permanents, est parvenu à plusieurs théorèmes dont voici l'énoncé :

1° *Lorsqu'un gaz passe, sans changer de température, d'un volume et d'une pression déterminés, à un autre volume et à une autre pression également déterminés, la quantité de chaleur absorbée ou abandonnée est toujours la même, quelle que soit la nature du gaz choisi comme sujet d'expérience ;*

2° *La différence entre la chaleur spécifique sous pression constante et la chaleur spécifique sous volume constant est la même pour tous les gaz ;*

3° *Lorsqu'un gaz varie de volume sans changer de température, les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par ce gaz sont en progression arithmétique si les accroissements ou réductions de volume sont en progression géométrique.*

Ces théorèmes ont trouvé depuis leur vérification dans l'expérience directe. Aujourd'hui ils se déduisent sans peine de la considération que le travail intérieur est à peu près nul dans les gaz permanents.

L'Ouvrage de Sadi Carnot est terminé par l'examen des divers moyens proposés pour utiliser la puissance motrice de la chaleur. Cette partie de l'Ouvrage est encore aujourd'hui de toute actualité, et mériterait d'être étudiée par bien des Ingénieurs et des Constructeurs, qui ne se font pas toujours des idées très-justes sur la manière d'agir des machines thermiques. Ils y verraient que, dans l'organisation de toute machine thermique, quel que soit le fluide employé, il ne faut jamais perdre de vue les trois principes suivants :

1° La température du fluide doit être portée d'abord au degré le plus élevé possible, afin d'obtenir une grande chute de chaleur, et par suite une grande production de travail mécanique ;

2° Par la même raison le refroidissement doit être porté aussi loin que possible ;

3° Il faut faire en sorte que le passage du fluide élastique de la température la plus élevée à la température la plus basse soit dû à l'extension de volume, c'est-à-dire que le refroidissement du fluide arrive spontanément par l'effet de la raréfaction.

D'après cela, l'avantage des machines dites *à haute pression* réside essentiellement dans la faculté de rendre utile une plus grande chute de chaleur. Mais, pour tirer de ces machines le plus grand avantage, il faut employer la vapeur sous des pressions successives, très-différentes les unes des autres, et progressivement décroissantes.

Les réflexions que fait Sadi Carnot sur l'emploi des gaz permanents et des vapeurs, autres que celle de l'eau, au développement du travail par la chaleur, peuvent dissiper nombre d'illusions qu'on se fait dans ces matières.

L'importance des vérités découvertes par Sadi Carnot ne fut pas assez appréciée de ses contemporains. La cause de cette indifférence est peut-être dans le peu de développements dans lesquels il est entré, et surtout dans la nouveauté et l'originalité de ses vues.

C'est ordinairement le sort de ceux qui précèdent leur siècle de ne pas être compris et de passer inaperçus. La renommée ne s'attache le plus souvent qu'aux écrivains qui savent exprimer le mieux les idées de leur temps.

Ce qui doit soutenir dans leurs veilles studieuses ces modestes pionniers de l'intelligence, laissés dans l'oubli par leurs contemporains, c'est la pensée qu'ils obtiendront justice de la postérité. Tâchons, pour notre part, que cet espoir ne soit pas déçu, et, en honorant les morts, encourageons les vivants.

Dans son exposition, Sadi Carnot, voulant éviter l'emploi de l'analyse mathématique, a été obligé d'avoir recours à des raisonnements fort délicats et difficiles à saisir. Nous croyons qu'on manque souvent le but en évitant l'usage de la langue algébrique pour se rendre accessible à un plus grand nombre de personnes, car cette langue admirable fixe l'attention sans la fatiguer et fortifie la pensée. Parmi les exemples que nous pourrions citer à l'appui de cette assertion, aucun n'est peut-être plus décisif que celui que nous offre la célèbre *Exposition du Système du monde* de Laplace. Malgré la noble simplicité, la parfaite propriété d'expression avec lesquelles cet Ouvrage est écrit, fort peu de personnes sont en état de le comprendre.

En 1839, Clapeyron donna, dans le *Journal de l'École Poly-*

technique, une traduction analytique de l'Ouvrage de Carnot, en faisant usage d'une méthode de représentation graphique qui a été adoptée, après lui, par presque tous les Auteurs; mais cela n'a pas suffi pour attirer sur ce sujet l'attention du public savant.

Les idées de Sadi Carnot ne portèrent leurs fruits que vers la moitié de notre siècle, quand le principe de l'équivalence, ou de Mayer, vint le compléter.

En 1849, M. William Thomson, dans un *Compte rendu de la Théorie de la puissance motrice de la chaleur,* de Sadi Carnot ([1]), après avoir donné un résumé de cette théorie, signala les difficultés qui résultent pour elle du principe de l'équivalence. Un an plus tard il revint sur cette question, et en prenant pour point de départ les deux principes de Mayer et de Carnot, donna sa *Théorie dynamique de la chaleur* ([2]).

Presque en même temps MM. Clausius et Rankine publiaient de leur côté, l'un dans les *Annales de Poggendorff* ([3]), l'autre dans les *Transactions de la Société d'Édimbourg* ([4]), leurs recherches aboutissant à des résultats analogues.

Cette simultanéité dans la découverte des théories qui constituent la Thermodynamique dans son état actuel offre un nouvel exemple d'un fait qui n'est pas rare dans l'histoire des sciences : toutes les fois que nos connaissances sont arrivées à un certain point, que les temps sont mûrs, le même pas peut être fait simultanément par plusieurs personnes, à l'insu les unes des autres.

Le principe de Carnot est beaucoup moins vulgarisé que celui de Mayer. Il est des ouvrages consacrés à l'exposition populaire de la Thermodynamique où il n'en est pas même fait mention. Cependant ce principe joue un rôle aussi important que le principe de Mayer. Sans lui une théorie rationnelle des machines à vapeur, et en général des machines thermiques, serait impossible. Une foule de résultats importants ont été obtenus par son application. Nous pouvons citer comme exemples : la détermination

---

([1]) « *An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat.* » *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, vol. XVI.

([2]) *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, vol. XX.

([3]) Vol. LXXIX (1850).

([4]) Vol. XX.

des densités des vapeurs saturées ; la détermination de la quantité de vapeur qui se précipite quand une vapeur saturée se dilate dans une enveloppe imperméable à la chaleur ; la détermination du travail intérieur d'un liquide dans l'acte de la vaporisation ; le changement du point de fusion des solides produit par le changement de la pression qu'ils supportent.

Une chose digne de remarque, c'est le rapport que les *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, de Sadi Carnot, ont avec les considérations renfermées dans un petit ouvrage de son illustre père, le général Carnot, publié en 1783, sous le titre d'*Essai sur les machines en général*. Ce que le père a fait pour la mécanique ordinaire, le fils l'a fait pour la mécanique de la chaleur.

De même que le père montre qu'on doit, dans les machines, éviter, à tout prix, les changements brusques de vitesse; de même le fils montre que dans une machine thermique il faut éviter, autant que possible, le contact entre des corps de température différente.

Comme le général Carnot fait voir qu'une machine ne peut rien ajouter au travail moteur et que le mouvement perpétuel est une absurdité, ainsi Sadi Carnot démontre qu'entre deux températures données, le travail qu'on peut tirer d'une quantité donnée de chaleur est toujours le même, quel que soit l'agent mis en œuvre pour le réaliser, et que l'espoir d'augmenter le travail recueilli en employant un agent, un mécanisme, plutôt qu'un autre, est une chimère.

Le mérite principal de Sadi Carnot, et celui qui le recommande le plus à la postérité, c'est d'avoir transporté dans la science de la chaleur les principes de la mécanique; c'est d'avoir créé la logique de la nouvelle doctrine de la chaleur. C'est à lui que nous devons l'idée de ces cycles d'opérations qui, prenant un corps dans un état déterminé, le font passer à un état différent, en suivant un certain chemin, et le ramènent par une autre voie à son état primitif. C'est dans son Ouvrage qu'on trouve l'application à des questions de physique de la méthode de réduction à l'absurde dont les anciens faisaient usage pour démontrer les vérités abstraites de la géométrie.

Dès que le principe de l'équivalence fut découvert, on n'eut

qu'à l'introduire dans les formes de raisonnement employées par lui, pour en faire sortir la Thermodynamique.

Ce qui a manqué à Sadi Carnot, c'est ce principe de l'équivalence. S'il avait rejeté l'hypothèse de la matérialité de la chaleur, il serait sans doute allé beaucoup plus loin dans ses découvertes. C'est un exemple instructif des dangers inhérents aux hypothèses. Elles peuvent être utiles dans certains cas, mais il ne faut jamais s'en rendre esclave, ni leur attribuer une existence effective. Un attachement superstitieux à des aperçus théoriques en opposition avec les faits est, comme le dit Sir John Herschel, *le fléau des sciences* (1).

Les expériences du comte de Rumford qui avait tiré des mêmes matériaux par le frottement des quantités indéfinies de chaleur, les expériences de Sir Humphrey Davy qui avait produit la fusion de deux morceaux de glace, par le simple frottement, dans une atmosphère à une température inférieure à zéro, auraient dû ouvrir les yeux aux savants; mais il est si difficile de sortir de l'ornière où l'on s'est engagé, que même les esprits d'élite ressemblent quelquefois aux moutons de Panurge. Malgré ces expériences qui datent de la fin du XVIIIe siècle, il a fallu plus de cinquante ans pour se défaire de la théorie de la matérialité de la chaleur, et même aujourd'hui elle n'est pas complétement bannie des écoles.

Les Auteurs qui ont tracé l'historique des travaux sur lesquels est fondée la Thermodynamique n'ont pas assez rendu justice à Sadi Carnot. Ils ont beaucoup trop insisté sur l'erreur dont la démonstration qu'il a donnée de son théorème est entachée, et pas assez sur l'exactitude et la portée de ce même théorème. Puisse cette exquisse rapide redresser l'opinion publique sur le mérite d'un savant dont les découvertes, indépendamment de leur valeur propre, ont ouvert un vaste champ aux investigations de la science!

---

(1) « A bigoted adherence to hypotheses, or indeed to peculiar views of » any kind, in opposition to the tenor of facts as they arise, is the bane of » all philosophy. » *A preliminary discourse on the study of natural philosophy*, by J.-F. W. HERSCHEL.

RECHERCHES SUR LES RÉSINES;

PAR M. LE D[r] SACC.

Les résines ont été si peu étudiées jusqu'ici, elles offrent tant de points de ressemblance, que j'ai cru bien faire en examinant leurs réactions chimiques, afin de savoir si cette analogie est apparente ou réelle. De mon travail il résulte qu'il y a entre ces corps qui se ressemblent tant, des différences chimiques très-marquées et qui engageront sans doute les chimistes à faire l'étude approfondie de ces substances, aussi intéressantes par leur formation et leurs étranges caractères, qu'importantes par leurs usages industriels.

Les résines ressemblent beaucoup aux corps gras solides, dont elles diffèrent en ce qu'elles ne tachent pas le papier, fondent au-dessus de 100 degrés C., se saponifient difficilement, ou pas du tout, et brûlent au contact d'un corps en ignition.

Les cires, que nous étudierons plus tard, font le passage des résines aux corps gras, comme le prouve l'examen de la cire du palmier carnauba, placée à la fin de ce travail; cependant, elles sont plus rapprochées des résines que des corps gras.

Cette étude a porté sur les résines :
Copal,
Succin,
Dammar,
Colophane,
Laque,
Élémi,
Sandaraque,
Mastic,
Et sur la Cire de carnauba.

Elle a consisté à observer, pour chacune d'elles :

Sa friabilité (à laquelle nous aurions bien voulu joindre l'étude des produits de la distillation sèche, qui fournit pour quelques-unes d'entre elles des liquides et des sublimés cristallins remarquables),

L'action de l'eau bouillante,

Celle de l'alcool à 86 degrés,

De l'éther,

De l'acide acétique ordinaire,

De la soude caustique à 10 degrés A. B., et bouillante,

Du sulfide carbonique,

De l'essence de térébenthine,

De l'huile de lin cuite,

De la benzine,

De l'huile de naphte,

De l'acide sulfurique à 66 degrés A. B.,

De l'acide nitrique à 36 degrés A. B.,

Et de l'ammoniaque caustique.

Toutes les résines ont été employées à l'état de poudre fine, et les dissolvants, dont le volume était triple de celui de la poudre, ont réagi sur elles, partout où nous n'avons pas dit expressément le contraire, pendant vingt-quatre heures, à une température qui a varié de + 15 degrés à + 22 degrés C.

La fusion et l'ébullition ont toujours eu lieu dans des tubes de verre de Bohême, sur la flamme d'une lampe à alcool.

Passons maintenant au détail de chaque expérience.

Le *copal* est jaune clair, en gros morceaux transparents, qui portent à la surface l'empreinte du sable dans lequel ils ont coulé. Il est très-fusible, la poudre en est sèche, et fond aisément en un liquide ambré, quand on la chauffe; il s'en dégage en même temps des vapeurs à odeur musquée, qui se condensent dans les parties froides du tube, en un liquide jaune et lourd. Dans l'eau bouillante, la poudre

surnage sans s'agglomérer. L'alcool l'agglomère, sans la dissoudre. L'éther la gonfle beaucoup, sans la dissoudre. L'acide acétique est sans action, de même que la soude caustique qui ne fait que la jaunir. Elle se gonfle sans se dissoudre dans le sulfide carbonique et dans l'essence de térébenthine. L'huile de lin cuite et bouillante ne la dissout pas. Elle est insoluble dans la benzine et dans l'huile de naphte. Elle se dissout dans l'acide sulfurique qui la colore en jaune; l'eau la précipite. L'acide nitrique est sans action. L'ammoniaque s'y combine avec dégagement de chaleur, le gonfle et finit par le dissoudre; le copal en poudre retient cette base avec tant d'énergie, que lorsqu'on chauffe la combinaison, elle devient gélatineuse sans perdre son ammoniaque, même à 100 degrés. Elle redevient friable en se refroidissant. Le copal dissous dans l'acide sulfurique, et précipité par l'eau, ou dans l'ammoniaque, et précipité par un acide, est aussi insoluble dans l'essence de térébenthine qu'avant, en sorte qu'on peut croire qu'il n'a pas été altéré.

Le *succin* est la plus inaltérable de toutes les résines; il est la moins friable, bien qu'il le soit encore à un haut degré. Quand on le chauffe, il noircit, fond en se boursouflant et en dégageant une huile lourde et brune, dont l'odeur rappelle celle du camphre et de l'essence de térébenthine. L'eau bouillante est sans action sur lui, de même aussi que l'alcool, l'éther, l'acide acétique, la soude caustique, le sulfide carbonique, l'essence de térébenthine, l'huile de lin bouillante, la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique le noircit et le dissout en partie. L'acide nitrique et l'ammoniaque n'ont pas d'action.

Le *dammar* est d'une excessive friabilité; chauffé, il fond aisément en un liquide incolore, s'agglomère dans l'eau bouillante, ne se dissout pas dans l'alcool, et se dissout dans l'éther. Il est insoluble dans l'acide acétique et dans la soude caustique; soluble dans le sulfide carbonique,

l'essence de térébenthine et l'huile de lin bouillante ; très-soluble dans la benzine et dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique colore immédiatement la poudre en rouge de sang magnifique et la dissout ; l'acide nitrique et l'ammoniaque n'ont pas d'action.

La *colophane* était blonde et très-pure ; elle est assez friable et fond aisément, quand on la chauffe, en un liquide jaune clair. L'eau bouillante l'agglomère en une pâte à moitié fondue ; c'est la plus fusible de toutes les résines. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. L'acide acétique la gonfle sans la dissoudre. Elle se dissout lentement dans la soude caustique bouillante. Soluble dans le sulfide carbonique et l'essence de térébenthine, elle se dissout dans l'huile de lin bouillante et instantanément dans la benzine ; elle est peu soluble dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique la dissout en la colorant en orange vif et foncé. L'acide nitrique est sans action. L'ammoniaque la dissout aisément.

La *laque* est en écailles blondes ; elle retient encore des traces de matière colorante rouge et s'écrase difficilement sous le pilon , parce que les écailles glissent les unes sur les autres ; elles sont très-friables quand on les prend isolément. Chauffée, elle fond assez aisément en se boursouflant un peu et répandant une odeur douce qui rappelle celle de la vanille. Dans l'eau bouillante elle s'agglomère. Soluble dans l'alcool, elle ne se dissout pas plus dans l'éther que dans l'acide acétique. Elle se dissout très-facilement dans la soude caustique qu'elle teint en violet. Insoluble dans le sulfide carbonique et dans l'essence de térébenthine, elle est peu soluble dans l'huile de lin bouillante ; insoluble dans la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique la dissout lentement en se colorant en brun foncé. Bien que l'acide nitrique soit sans action, il en éclaircit un peu la teinte, sans doute parce qu'il en détruit la matière colorante rouge. Elle est insoluble dans l'ammoniaque.

L'*élémi* est très-friable et fond en se boursouflant, quand on le chauffe. Dans l'eau bouillante il s'agglomère sans fondre. Peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, il est insoluble dans l'acide acétique et dans la soude caustique; peu soluble dans le sulfide carbonique; soluble dans l'essence de térébenthine; peu soluble dans l'huile de lin bouillante, la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique le dissout, en se colorant en bistre foncé; l'acide nitrique le colore en jaune sale, sans le dissoudre, et l'ammoniaque est sans action.

La *sandaraque* est friable et fond en se boursouflant fortement; elle ne s'agglomère pas dans l'eau bouillante. Soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther, elle ne se dissout pas dans l'acide acétique et dans la soude caustique. Peu soluble dans le sulfide ~~hydrique~~ carbonique, soluble dans l'essence de térébenthine, elle est peu soluble dans l'huile de lin bouillante, la benzine et l'huile de naphte. L'acide sulfurique la dissout en se teignant en brun foncé. L'acide nitrique la colore en brun clair, sans la dissoudre. L'ammoniaque la gonfle d'abord et la dissout ensuite.

Le *mastic* est friable, fond en se boursouflant, et s'agglomère dans l'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther; insoluble dans l'acide acétique et la soude caustique. Peu soluble dans le sulfide carbonique, il est très-soluble dans l'essence de térébenthine, soluble dans l'huile de lin bouillante, très-soluble dans la benzine et dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique le dissout en se colorant en brun rouge foncé. L'acide nitrique le teint en brun clair, sans le dissoudre. L'ammoniaque le gonfle d'abord, puis le dissout.

La *cire de carnauba* est friable et fond sans se boursoufler lorsqu'on la chauffe; elle fond aussi dans l'eau bouillante. Peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'acide acétique et dans la soude caustique, elle est peu soluble dans le sulfide carbonique, soluble dans

l'essence de térébenthine, insoluble dans l'huile de lin bouillante, soluble dans la benzine, et peu soluble dans l'huile de naphte. L'acide sulfurique la colore en brun clair sans la dissoudre. L'acide nitrique ne la dissout pas, mais la teint en jaune paille. L'ammoniaque est sans action.

Si maintenant on réunit les faits observés pour chaque réactif sur chaque espèce de résine, on voit mieux encore les différences qu'il y a entre toutes les résines, et combien il est aisé de reconnaître la plupart d'entre elles. Toutes sont friables.

Chauffées, toutes fondent tranquillement, sauf : le succin, la laque, l'élémi, la sandaraque et le mastic, qui se boursouflent.

Dans l'eau bouillante, la cire de carnauba seule fond ; la colòphane s'empâte ; le dammar, la laque, l'élémi et le mastic s'agglomèrent ; le copal, le succin et la sandaraque ne changent pas.

L'alcool ne dissout pas le succin ni le dammar, agglutine le copal, dissout mal l'élémi et la cire de carnauba ; bien la colophane, la laque, la sandaraque et le mastic.

L'éther ne dissout pas le succin et la laque, gonfle le copal, dissout mal la cire de carnauba, et bien le dammar, la colophane, l'élémi, la sandaraque et le mastic.

L'acide acétique ne gonfle que la colophane, et reste sans action sur toutes les autres résines.

La soude caustique dissout facilement la laque, difficilement la colophane, et n'a pas d'action sur toutes les autres résines.

Le sulfide carbonique ne dissout ni le succin, ni la laque, gonfle le copal, dissout mal l'élémi, la sandaraque, le mastic et la cire de carnauba ; bien le dammar et la colophane.

L'essence de térébenthine ne dissout ni le succin, ni la laque, gonfle le copal ; dissout bien le dammar, la colo-

phane, l'élémi, la sandaraque, la cire de carnauba, et très-bien le mastic.

L'huile de lin cuite et bouillante est sans action sur le copal, le succin et la cire de carnauba; elle dissout mal la laque, l'élémi et la sandaraque; bien le dammar, la colophane et le mastic.

La benzine ne dissout pas le copal, le succin et la laque; mal l'élémi et la sandaraque; mieux la cire de carnauba, et très-bien le dammar, la colophane et le mastic.

L'huile de naphte ne dissout pas le copal, le succin et la laque; mal la colophane, l'élémi, la sandaraque et la cire de carnauba; bien le dammar et le mastic.

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas la cire de carnauba; dissout toutes les résines en les colorant en brun plus ou moins foncé, sauf le dammar, qu'il teint en rouge vif.

L'acide nitrique, qui est sans action sur toutes les résines, colore la cire de carnauba en jaune paille, l'élémi en jaune sale, le mastic et la sandaraque en brun clair.

L'ammoniaque, enfin, ne dissout pas le succin, le dammar, la laque, l'élémi et la cire de carnauba; elle gonfle, puis dissout le copal, la sandaraque et le mastic; elle dissout aisément la colophane.

A l'aide de cet ensemble de caractères, il ne sera plus difficile de reconnaître la pureté de toutes ces résines.

Neuchâtel, en Suisse, 23 décembre 1868.

NOTE SUR L'ADHÉRENCE DE L'HYDROGÈNE AUX MÉTAUX;

PAR M. A. DE LA RIVE.

Je viens de lire dans le numéro du 22 février 1869 des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* une Note de M. d'Almeïda dont la conclusion, appuyée

d'expériences, est que la propriété singulière dont jouit le zinc amalgamé de n'être pas attaqué par l'acide sulfurique étendu d'eau, est due à l'adhérence de l'hydrogène sur la lame plongée dans la solution acide.

Or c'est précisément l'explication que j'avais donnée de ce phénomène, en l'appuyant sur de nombreuses expériences, dans un Mémoire publié en 1843 dans les *Archives de l'Électricité*, et dont un Extrait avait paru dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* de la même année. Voici la reproduction textuelle du passage de mon Mémoire relatif à cette question [1] :

« ..... L'adhérence de l'hydrogène à l'électrode de platine m'a fait présumer que c'est également à l'adhérence de ce gaz qu'on doit attribuer l'absence presque absolue d'action chimique qu'éprouve une lame de zinc amalgamée ou une lame de cadmium plongée dans l'acide sulfurique étendu quand elle est isolée. Or l'action chimique a lieu au premier instant de l'immersion, mais les bulles d'hydrogène qui se dégagent forment une couche mince adhérente à la surface des métaux qui protége cette surface contre toute action chimique ultérieure.

» Pour prouver que les choses se passent ainsi, j'ai placé sous la cloche de la pompe pneumatique, tantôt un morceau de zinc amalgamé, tantôt un morceau de cadmium, plongés dans de l'eau distillée qui renfermait un vingtième d'acide sulfurique en volume. Aussitôt que le vide a été opéré, on a vu des bulles se dégager avec abondance de la surface de l'un et l'autre métal, et une action chimique très-vive a eu lieu. Dès qu'on rendait l'air, les bulles de gaz encore adhérentes aux métaux s'aplatissaient immédiatement, la surface métallique prenait un aspect mat dû à la couche de gaz, et l'action chimique cessait tout à fait ou perdait beaucoup de sa vivacité. Deux lames de cad-

---

[1] *Archives de l'Électricité*, t. III, p. 161 (année 1843).

mium ayant été plongées dans de l'eau acidulée, l'une dans le vide, l'autre dans l'air, la première avait perdu en poids 8 centigrammes et la seconde 3 seulement au bout de vingt-quatre heures; elles pesaient l'une et l'autre 20 grammes à l'origine, et présentaient la même surface à l'action chimique du liquide.

» Ainsi la pression atmosphérique, en facilitant l'adhérence de l'hydrogène aux surfaces métalliques, peut être un obstacle à la continuation de certaines actions chimiques qui n'ont lieu que dans les premiers instants. Ce point de vue serait peut-être intéressant à suivre dans d'autres cas d'action chimique. »

Voilà comme je m'exprimais en 1843. Dès lors les expériences très-intéressantes de M. Cailletet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 15 février 1869) sur la cessation de l'action chimique sous d'énormes pressions sont venues confirmer ce que je disais en 1843; car je suis bien convaincu, conformément à l'opinion de M. Berthelot, que c'est à l'adhérence d'une couche d'hydrogène sur la surface des métaux attaquables, du zinc du commerce en particulier, que ces métaux doivent de n'être plus attaqués par les acides dans lesquels ils sont plongés, lorsqu'en empêchant dès l'origine l'hydrogène de s'échapper, on parvient à obtenir une pression qui va jusqu'à 180 atmosphères. Il est facile de se présenter la force avec laquelle l'hydrogène doit adhérer au métal sous cette pression et l'impossibilité qu'il y a à l'en détacher même par une violente agitation.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Sur la lécithine; par M. A. Strecker (¹).

M. Gobley a donné le nom de *lécithine* à une matière grasse phosphorée autrefois signalée dans le cerveau par Vauquelin, et qui a été étudiée plus tard par MM. Fremy, Valenciennes, Gobley, etc. On savait que cette substance peut se dédoubler en acides gras, en acide oléique et en acide phosphoglycérique. Le corps retiré du cerveau, et décrit par M. Liebreich sous le nom de *protagon*, se confond avec la lécithine par quelques-unes de ses propriétés. M. Liebreich a remarqué le premier qu'une base puissante, la *névrine*, figure parmi les produits de dédoublement de la matière phosphorée retirée du cerveau. Cependant les recherches récentes de M. Diakonow ont montré que le protagon est un mélange d'une matière non phosphorée, la cérébrine, avec un corps phosphoré auquel on a conservé le nom de lécithine.

On peut supposer que le sucre signalé par M. Liebreich parmi les produits de dédoublement du protagon est en réalité un produit de dédoublement de la lécithine. Au reste, les analyses du protagon confirment l'hypothèse que ce corps est un mélange (ou une combinaison) de lécithine et de cérébrine. Voici ces analyses:

	Cérébrine (Müller).	Protagon (Liebreich).	Lécithine (Diakonow).
Carbone.........	68,45	66,2 - 67,4	64,27
Hydrogène......	11,27	11,1 - 11,9	11,40
Azote...........	4,61	2,7 - 2,9	1,80
Phosphore.......	»	1,1 - 1,5	3,80
Oxygène........	15,67	»	18,73
	100,00		100,00

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 77 (nouvelle série, t. LXXII), octobre 1868.

M. Diakonow a déduit de ses analyses la formule

$$C^{44}H^{90}AzPO^{9} + Aq \text{ (1)}$$

et considère ce corps comme un sel formé par l'union de la névrine (triméthyloxéthylammonium) avec un acide distéarylglycérylphosphorique, acide qui se dédoublerait sous l'influence de la baryte en stéarate et phosphoglycérate. Il a représenté ce dédoublement par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{44}H^{90}AzPO^{9}}_{\text{Lécithine.}} + 3H^{2}O = \underbrace{C^{5}H^{15}AzO^{2}}_{\text{Névrine.}} + 2\underbrace{(C^{18}H^{36}O^{2})}_{\text{Acide stéarique.}} + \underbrace{C^{3}H^{9}PO^{6}}_{\text{Acide phospho-glycérique.}}$$

M. Strecker avait énoncé une semblable hypothèse sur la nature de la lécithine. Il avait fait remarquer, de plus, que la choline, base qu'il avait retirée de la bile, offre une grande ressemblance avec la névrine. Depuis, les recherches de M. Baeyer semblent avoir démontré que la névrine que l'on retire du cerveau est un mélange de deux bases, une base oxygénée dont le sel de platine renferme $C^{5}H^{14}AzOCl, PtCl^{2}$, et une base non oxygénée dont le sel de platine est probablement $C^{5}H^{14}AzPtCl^{3}$ (2). M. Dybkowsky a montré l'identité de la première base avec la choline. M. Wurtz en a fait la synthèse en chauffant la triméthylamine avec le glycol chlorhydrique.

Pour isoler cette base, qui paraît être très-répandue dans le règne animal, M. Strecker a commencé par extraire du jaune d'œuf la lécithine qui est un sel à base de choline. Pour cela on a traité des jaunes d'œuf par un mélange d'éther et d'alcool, jusqu'à ce que toute la lécithine ait été enlevée. L'éther ayant été chassé en grande partie, on a ajouté de l'alcool aussi longtemps que la liqueur s'est troublée, puis on a versé dans la solution alcoolique

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) Le sel de platine de la base vinylique, correspondant à la base oxéthylée, serait

$$C^{5}H^{12}AzCl, PtCl^{2};$$

les deux chlorhydrates étant

$$\left.\begin{matrix}(CH^{3})^{3}\\ C^{2}H^{4}.OH\end{matrix}\right\} AzCl \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}(CH^{3})^{3}\\ C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} AzCl.$$

A.W.

jaune une solution alcoolique et acide de chlorure de platine : il s'est formé immédiatement un abondant précipité floconneux, qui s'est agglutiné. Mais ce précipité n'est pas du chloroplatinate de choline : il est soluble dans l'ether, le sulfure de carbone, le chloroforme et la benzine. Il peut être desséché dans le vide, sans perdre sa solubilité dans l'éther. Il fond à 100 degrés, en noircissant et en éprouvant une perte de poids. Ce chloroplatinate est une combinaison de la lécithine.

Ce dernier corps peut aussi être précipité par le chlorure de cadmium, de sa solution alcoolique éthérée. Lorsqu'on traite l'extrait alcoolique éthéré de jaune d'œuf par une solution alcoolique de chlorure de cadmium, il se forme un précipité blanc floconneux qu'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther.

Il est facile de séparer la lécithine de ses combinaisons métalliques. Lorsqu'on dirige un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une solution éthérée du sel de platine, tout le platine se précipite, et la solution, débarrassée d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique, laisse par l'évaporation du chlorhydrate de lécithine sous forme d'une masse analogue à la cire. A ce chlorhydrate on peut enlever l'acide à l'aide de l'oxyde d'argent, mais il se dissout un peu d'argent. Ce métal ayant été enlevé par l'hydrogène sulfuré, la lécithine reste après l'évaporation sous forme d'une masse homogène translucide.

Ce corps est très-altérable, ainsi que toutes ses combinaisons. Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution éthérée du chloroplatinate, il se dépose peu à peu une poudre d'un jaune clair qui est du chloroplatinate de choline. La solution alcoolique du chlorhydrate de lécithine laisse déposer à la longue des gouttes oléagineuses d'un corps exempt d'azote et de phosphore, et qui se saponifie par les alcalis. A l'état libre, la lécithine se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement lorsqu'on chauffe. Par l'ébullition avec les bases la décomposition est très-rapide. Lorsqu'on introduit une solution alcoolique de chlorhydrate de lécithine dans de l'eau de baryte bouillante, il se sépare immédiatement un sel de baryte poisseux; la solution renferme de la choline et une certaine quantité de phosphoglycérate de baryte. Le chloroplatinate de choline (névrine) est précipitable par

l'alcool en flocons jaunes. Il cristallise du sein de l'eau en prismes orangés qui prennent souvent une forme tabulaire. Il renferme $C^5H^{11}AzOCl, PtCl^2$.

Les sels de baryte précipités, après le traitement par l'eau de baryte, ayant été décomposés par l'acide chlorhydrique, il s'est séparé, à chaud, une couche oléagineuse qui s'est solidifiée partiellement par le refroidissement. De cette masse d'acides gras on a séparé de l'acide oléique par le procédé connu (cristallisation de l'oléate de baryte dans l'alcool bouillant et décomposition par l'acide chlorhydrique du sel de baryte pur). L'acide séparé du sel barytique insoluble dans l'alcool a été obtenu à l'état de paillettes cristallines, fusibles à 56°,7. Sa composition le rapproche de l'acide margarique. Il renfermait probablement une petite quantité d'acide stéarique.

M. Strecker regarde comme probable l'existence d'un grand nombre de lécithines renfermant les radicaux d'acides qui existent dans les corps gras. Les analyses du chloroplatinate de lécithine et de la combinaison chlorocadmique dont il a été question plus haut, semblent conduire pour ce corps à la formule

$$C^{42}H^{84}AzPO^9$$

déduite, d'un autre côté, de la réaction qui donne lieu au dédoublement de la lécithine.

$$\underbrace{C^3H^9PO^6}_{\text{Ac. phospho-glycérique.}} + \underbrace{C^5H^{15}AzO^2}_{\text{Choline.}} + \underbrace{C^{18}H^{34}O^2}_{\text{Ac. oléique.}} + \underbrace{C^{16}H^{32}O^2}_{\text{Ac. margarique.}} - 3H^2O$$

$$= \underbrace{C^{42}H^{84}AzPO^9.}_{\text{Lécithine.}}$$

La lécithine peut s'unir au chlorure de platine et au chlorure de cadmium à la manière des bases. D'un autre côté elle paraît former avec la potasse une combinaison cristalline : elle est à la fois base, acide, corps gras. En terminant, M. Strecker donne les formules de constitution du glycocolle, de la taurine, de la choline, de la lécithine.

Celle de la choline,

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.Az(CH^3)^3.OH \end{array}$$

montre que ce corps est à la fois alcool et base ammoniée (alcool par l'oxhydryle attaché à l'éthylène). Il peut donc comme les alcools former des combinaisons éthérées par la substitution de radicaux d'acides à l'hydrogène alcoolique (l'hydrogène de l'oxhydryle attaché à l'éthylène). La lécithine est une telle combinaison de l'acide phosphoglycérique avec la névrine et sa constitution peut être exprimée par la formule

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}O\text{-}PO \left\{ \begin{array}{l} O\text{-}C^3H^5 \\ OH. \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} O.C^{16}H^{31}O \\ O.C^{18}H^{33}O \end{array} \right. \\ \vert \\ CH^2\text{-}Az\,(CH^3)^3.OH \end{array}$$

Sur un nouveau mode de formation et sur la constitution des acides sulfonés; par M. A. Strecker (¹).

On connaît jusqu'ici deux modes de formation des acides sulfonés ou sulfoconjugués, savoir : 1° l'oxydation des sulfures ou sulfhydrates organiques; 2° l'action de l'acide sulfurique sur diverses combinaisons organiques, telles que hydrocarbures, alcools, acides. On sait depuis longtemps que ces acides sulfonés donnent du sulfite lorsqu'on les chauffe avec l'hydrate de potasse. L'auteur a donc essayé de les produire par une réaction inverse, c'est-à-dire par l'action des sulfites sur les corps organiques. Ces tentatives ont réussi. M. Bender a obtenu l'acide éthylsulfonique en faisant réagir le sulfite de potasse sur l'iodure d'éthyle; M. Collmann a préparé l'acide méthylsulfonique, par une réaction analogue. Ces recherches ont été étendues aux radicaux diatomiques, aux radicaux d'acides, aux oxychlorures. M. Schäuffelen a préparé les acides sulfonés correspondants aux radicaux alcooliques triatomiques. M. Städel a examiné l'action des sulfites alcalins sur le chlorure d'éthylidène. M. Strecker lui-même a étudié la réaction des sulfites sur le chloroforme et l'iodoforme. Le résultat général de tous ces travaux est que les atomes de chlore, de brome ou d'iode sont remplacés par une quantité équivalente du reste

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 90 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

SO^3K, comme le montrent les équations suivantes :

$$\underbrace{CH^3I}_{\text{Iodure de méthyle.}} + \underbrace{K.SO^3K}_{\text{Sulfite de potassium.}} = \underbrace{CH^3.SO^3K}_{\text{Méthylsulfonate de potassium.}} + KI$$

$$\underbrace{C^2H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + 2(K.SO^3K) = \underbrace{C^2H^4(SO^3K)^2}_{\text{Éthylène-disulfonate de potassium.}} + 2KBr$$

$$\underbrace{C^3H^5Cl^3}_{\text{Trichlorhydrine.}} + 3(K.SO^3K) = \underbrace{C^3H^5(SO^3K)^3}_{\text{Glycéryltrisulfonate de potassium.}} + 3KCl$$

Les mêmes décompositions s'effectuent avec les oxychlorures ou les combinaisons des radicaux chlorés avec le carboxyle CO^2H

$$\underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Glycol chlorhydrique.}} + K.SO^3K = \underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3K\end{matrix}\right.}_{\text{Iséthionate de potassium.}} + KCl$$

$$\underbrace{CH^2Cl.\ CO^2K}_{\text{Chloracétate de potassium.}} + K.\ SO^3K = \underbrace{CH^2\left\{\begin{matrix}SO^3K\\CO^2K\end{matrix}\right.}_{\text{Sulfacétate de potassium.}} + KCl$$

Toutefois les réactions ne sont pas toujours aussi nettes que l'indiquent les équations précédentes. Ainsi le chloroforme donne des produits divers. Lorsqu'on le chauffe pendant douze à vingt-quatre heures avec du sulfite de potasse, il se forme du chlorure de méthyle, et l'on obtient souvent, en refroidissant la liqueur, des cristaux durs de *méthylène-disulfonate de potassium*. On peut interpréter la formation de ce sel en admettant que le chloroforme est réduit par l'acide sulfureux en dichlorure de méthylène CH^2Cl^2 qui donne le méthylène-disulfonate d'après l'équation indiquée plus haut.

L'iodoforme est attaqué beaucoup plus facilement que le chloroforme par les sulfites alcalins. Par le refroidissement de la so-

lution chauffée à 150 degrés, il s'est séparé des cristaux incolores qui étaient du méthylène-disulfonate de potassium.

L'iodure de cyanogène éprouve, sous l'influence des sulfites alcalins, une décomposition différente : il s'y dissout avec dégagement de chaleur et formation de sulfate de potassium et d'acide cyanhydrique

$$CAzI + K^2SO^3 + H^2O = K^2SO^4 + CAzH + IH.$$

Sur un nouveau mode de formation des acides éthylsulfonique et éthylène-disulfonique; par M. C. Bender (1).

L'auteur a obtenu de l'éthylsulfonate de sodium $C^2H^5.SO^3Na$ en en chauffant pendant trois heures de 130 à 150 degrés une solution concentrée de sulfite neutre de sodium avec de l'iodure d'éthyle. Le contenu du tube ayant été évaporé, le résidu a été repris par l'alcool bouillant qui a laissé déposer des cristaux, mélange ou combinaison d'éthylsulfonate et d'iodure de sodium. L'iodure de sodium ayant été décomposé par du nitrate de plomb, on a évaporé et on a repris le résidu par l'alcool bouillant qui a laissé déposer par le refroidissement de l'éthylsulfonate de sodium, sous forme d'écailles ou de lamelles. Ce produit est en tout semblable au sel que l'on obtient en oxydant le disulfure d'éthyle par l'acide nitrique.

Lorsqu'on chauffe du bromure d'éthylène, de 130 à 150 degrés, avec une solution concentrée de sulfite de soude, il se forme de l'éthyldisulfonate de sodium, selon la réaction indiquée (p. 435). Cette réaction s'accomplit même à la température de l'ébullition et à la pression ordinaire. L'acide éthyldisulfonique est identique avec l'acide disulfétholique qui se forme par l'action de l'anhydride sulfurique sur la propionamide (Hofmann et Buckton) ou par l'action de l'acide nitrique sur les sulfures d'éthylène (Werner, Buff et Husemann).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 96 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide méthylsulfonique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfacétique; par M. A. Collmann (¹).

Lorsqu'on chauffe de l'iodure de méthyle avec du sulfite de potasse de 100 à 120 degrés, il se forme du méthylsulfonate (méthyldithionate) de potassium CH^3SO^3K.

Le contenu des tubes, préalablement neutralisé par la baryte, ayant été évaporé, le résidu a été repris par l'alcool bouillant qui a laissé déposer par le refroidissement des aiguilles, combinaison double de méthylsulfonate et d'iodure de potassium. L'iodure ayant été séparé par un sel de plomb (ainsi qu'il a été dit plus haut), on a obtenu des cristaux de méthylsulfonate de potassium identiques avec le sel décrit par M. Kolbe sous le nom de méthyldithionate.

Acide iséthionique. — Il se forme par l'action du glycol chlorhydrique sur le sulfite de sodium (*voir* l'équation de la p. 435). Le mélange des deux corps a été chauffé pendant plusieurs heures de 170 à 180 degrés, le contenu des tubes a été évaporé et le résidu a été épuisé par l'alcool bouillant. Par le refroidissement l'iséthionate de sodium s'est déposé en paillettes brillantes.

Acide sulfacétique. — Il prend naissance par l'action de l'acide monochloracétique sur le sulfite de sodium. On a fait bouillir pendant plusieurs heures une solution de sulfite avec de l'acide monochloracétique dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le tout ayant été évaporé à siccité, le résidu a été repris par l'alcool bouillant, qui a dissous de l'acétate et du sulfacétate. La solution alcoolique a été additionnée d'acide sulfurique, et la liqueur, après l'évaporation du sulfate de soude, a été évaporée, puis saturée par le carbonate de baryte. On a obtenu ainsi du sulfacétate de baryum qui a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau. Ce sel renferme $C^2H^2SO^5Ba^2 + H^2O$ (²).

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 101 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

(²) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $Ba = 68,6$.

Sur les acides sulfonés de la glycérine;
par M. A. Schaüffelen (1).

Acide glycéryldisulfonique,

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\SO^3H\\SO^3H\end{array}\right.$$

— Le sel de potasse de cet acide se forme par l'action d'une solution de sulfite neutre de potasse sur la dichlorhydrine. Les deux corps ont été chauffés dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la couche oléagineuse de dichlorhydrine eût disparu. La liqueur filtrée s'est prise au bout de quelques heures en une masse de beaux cristaux qui sont le glycéryldisulfonate de potassium,

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}OH\\SO^3K + 2H^2O\\SO^3K\end{array}\right.$$

Ce sel est très-soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il possède une aptitude remarquable à cristalliser. Sa forme cristalline dérive de celle d'un octaèdre orthorhombique (rapport des axes, $a:b:c = 0,41:0,48:1$). Lorsqu'on mêle une solution concentrée de ce sel avec une solution de chlorure de baryum, il se dépose peu à peu des cristaux mamelonnés et durs d'un sel de baryum $C^3H^6S^2O^7Ba^2 + 2H^2O$ (2).

L'acide lui-même, séparé du sel de plomb, est un sirop incristallisable. Il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ni par une solution de potasse. Fondu avec la potasse solide, un peu humectée, il se dédouble en sulfite et en glycérine.

Acide glycéryltrisulfonique,

$$C^3H^5\left\{\begin{array}{l}SO^3H\\SO^3H\\SO^3H\end{array}\right.$$

— On l'obtient en faisant bouillir la trichlorhydrine avec une solu-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 111 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

(2) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$; $Ba = 68,6$.

tion concentrée de sulfite neutre de potasse (*voir* l'équation, p. 435). La réaction est plus lente qu'avec la dichlorhydrine. Lorsque la trichlorhydrine a disparu on filtre et l'on évapore. La masse saline qu'on obtient est probablement une combinaison double de trisulfoglycérate et de chlorure de potassium. On a décomposé ce dernier sel par l'acide sulfurique, on a évaporé, on a épuisé le résidu par l'alcool, on a ajouté de l'eau, et on a fait bouillir la solution, puis on a neutralisé par le carbonate de baryte. Le trisulfoglycérate de baryum s'est séparé par le refroidissement de la solution bouillante sous forme d'une poudre cristalline qui renferme

$$C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} SO^3Ba \\ SO^3Ba \\ SO^3Ba \end{array} \right.$$

Sur l'acide méthine-trisulfonique; par MM. Theil Kuhl (1).

L'auteur décrit sous ce nom un acide qu'il a obtenu en traitant du sulfométhylate de chaux par un grand excès d'acide sulfurique fumant (six fois son poids) et chauffant le mélange au bain-marie, pendant une journée. Dans cette opération il se dégage du gaz sulfureux en abondance. La masse noire a été traitée par une grande quantité d'eau, et la liqueur a été soumise à l'ébullition pendant quelques heures, puis neutralisée par le carbonate de plomb. La solution filtrée a été décomposée par l'hydrogène sulfuré, et l'acide mis en liberté a été neutralisé par le carbonate de chaux. La solution évaporée a fourni des prismes courts bien formés qui ont donné à l'analyse des résultats conduisant à la formule

$$(C^2H)''' \begin{bmatrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ S^2O^4 \end{bmatrix} O^6Ca^3 + 2Aq \ (^2).$$

Ce sel est le méthine-trisulfonate de chaux. Il est très-soluble

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 134 (nouvelle série, t. LXXI); août 1868.

(2) C = 6; H = 1; O = 8.

dans l'eau, peu soluble dans l'alcool faible, insoluble dans l'alcool absolu. Il est très-stable et cristallise bien. Lorsqu'on mêle sa solution avec une solution moyennement concentrée de chlorure de baryum, il se précipite des lamelles brillantes qui sont le sel de baryum correspondant : ce dernier est anhydre. Le sel de potassium cristallise sous forme de petits prismes brillants anhydres. Le sel de plomb est un précipité très-peu soluble dans l'eau et apparaît sous le microscope en petites aiguilles groupées en étoiles.

L'acide méthine-trisulfonique cristallise en longues et belles aiguilles, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool absolu. Il est déliquescent et rougit fortement la teinture du tournesol. C'est un acide plus puissant que les acides chlorhydrique ou nitrique. Son sel de baryum cristallise sans altération d'une solution de ces deux acides.

L'acide méthine-trisulfonique est l'analogue de l'acide glycéryl-trisulfonique (*voir* le Mémoire précédent) que l'auteur propose de nommer propine-trisulfonique. Dans le système de notation généralement adopté la composition du nouvel acide se représente par la formule

$$CH\begin{cases}SO^3H\\ SO^3H\\ SO^3H\end{cases}$$ (1)

Sur l'acide amylène-disulfonique; par M. Fr. Ilse (2).

Cet acide prend naissance par l'action du sulfite de chlorure de carbone sur le zinc-éthyle.

---

(1) Il n'est pas impossible de rendre compte de la formation de cet acide, par l'action d'un grand excès d'acide sulfurique sur l'acide méthyl-sulfurique CH^3-O-SO^3H. Par l'action de cet acide, il se forme de l'eau empruntée aux éléments du groupe CH^3 et à l'oxygène voisin. Le groupe CH fixe ensuite deux groupes, SO^3H, formés eux-mêmes par la réduction et la déshydratation de 2 molécules d'acide sulfurique

$$2S^2O^4H^2-O-H^2O=2SO^3H.$$

Cette réduction est due à la destruction d'une autre molécule méthylique, destruction indiquée par ce fait que la masse noircit. A.W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 145 (nouvelle série, t. LXXI); août 1868.

On ajoute goutte à goutte du zinc-éthyle à une solution éthérée de sulfite de chlorure de carbone, préalablement desséchée sur du chlorure de calcium. On refroidit à zéro. La réaction est tellement violente, que l'éther distille en abondance. Elle cesse dès que 4 équivalents de zinc-éthyle ont été absorbés par 1 équivalent de sulfite de chlorure de carbone. Le produit est un liquide incolore doué d'une odeur irritante. Après l'avoir maintenu pendant quelque temps à zéro, on le chauffe pendant quelques heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Il passe de l'éther avec une petite quantité de sulfure d'éthyle; il reste une solution épaisse qu'on verse dans une grande quantité d'eau pour détruire le zinc-éthyle en excès. La solution aqueuse renferme, indépendamment du chlorure de zinc, le sel de zinc du nouvel acide. On filtre, on décompose par une solution de baryte, et, après avoir précipité exactement la baryte, par l'acide sulfurique, on neutralise par le carbonate d'argent, l'acide mis en liberté. Le sel d'argent soluble ainsi obtenu est instable. On le convertit de nouveau en sel de baryum. Celui-ci a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$C^{10}H^{10}\begin{bmatrix}S^2O^2\\S^2O^2\end{bmatrix}O^2.2BaO+4HO\ (^1).$$

Il se dissout dans 3 à 4 parties d'eau bouillante et dans 6 à 8 parties d'eau froide. Il est presque insoluble dans l'alcool à 99 pour 100, peu soluble dans l'alcool à 90 centièmes. Il se dépose de la solution aqueuse en paillettes brillantes renfermant 4 équivalents d'eau de cristallisation, qui se dégage à 100 degrés.

Indépendamment du sel de baryte, l'auteur a préparé et analysé le sel de potasse, cristallisable en petites aiguilles renfermant 4 équivalents d'eau, le sel de zinc, très-soluble et cristallisant en lamelles assez grandes, avec 8 équivalents d'eau; le sel de plomb, qui se dépose de l'eau en magnifiques paillettes brillantes d'un blanc de neige. L'acide lui-même se présente sous forme d'un liquide épais, jaunâtre, miscible à l'eau en toutes proportions.

---

(1) $C=6$; $H=1$; $O=8$; $Ba=68,7$.

L'auteur interprète sa formation en admettant qu'elle s'accomplit en deux phases, dont la première donne naissance à du trichlorométhylsulfite (sulfonate) de zinc, et la seconde de l'amylène-disulfonate. Exprimées dans la notation atomique ces équations prennent la forme suivante :

$$\underbrace{2[CCl^3.SO^2Cl]}_{\text{Sulfite chloro-carbonique.}} + \overset{''}{Zn}(C^2H^5)^2 = \underbrace{(CCl^3.SO^3)^2\overset{''}{Zn}}_{\text{Trichlorométhylsulfonate de zinc.}} + \overset{''}{Zn}Cl^2$$

$$\underbrace{(CCl^3.SO^3)^2\overset{''}{Zn}}_{\text{Trichlorométhylsulfonate de zinc.}} + \overset{''}{Zn}(C^2H^5)^2 = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}C^2H^5.SO^3\\C^2H^5.SO^3\end{matrix}\right\}\overset{''}{Zn}}_{\text{Amylène-disulfonate de zinc.}} + ZnCl^2 + \underbrace{CCl^4}_{\text{Tétrachlorure de carbone.}}$$

L'acide amylène-disulfonique analogue aux acides sulfoniques précédemment décrits est donc formé de

$$C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}SO^3H\\SO^3H\end{matrix}\right. \text{(1)}$$

Nouvelles synthèses d'acides aromatiques; par M. L. Carius (2).

Dans ce Mémoire M. Carius signale, parmi les produits d'oxydation de la benzine, les acides formique, benzoïque, phtalique. Pour réaliser cette oxydation il opère de la manière suivante. Il introduit dans des ballons un mélange froid de 600 grammes d'acide sulfurique et de 120 grammes d'eau, 100 grammes de benzine, 100 grammes de peroxyde de manganèse très-finement pulvérisé. Il agite vivement de manière à former une émulsion épaisse. Une partie de la benzine se dissout dans l'acide sulfurique. L'oxydation commence à froid, et il est nécessaire de la modérer en plongeant les ballons dans de l'eau à 15 ou 20 degrés.

---

(1) On remarquera la constitution particulière du groupe amylène qu'il renferme. Cette constitution serait exprimée par la formule

$$C^2H^5-C-C^2H^5. \qquad \text{A. W.}$$

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 50 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

Au bout de quelques jours la masse, fréquemment agitée, a pris une teinte d'un brun clair et le peroxyde de manganèse a disparu presque en entier. On chauffe alors au bain-marie de manière à chasser l'excès de benzine qui entraîne, en se volatilisant, des traces d'acide benzoïque. Le résidu additionné de deux fois son volume d'eau, est porté à l'ébullition et la liqueur est filtrée bouillante. Par le refroidissement, une portion de l'acide benzoïque cristallise souvent. Il passe à la distillation, en même temps que l'acide formique, si l'on soumet la liqueur à la distillation. En agitant le liquide distillé avec de l'éther on enlève l'acide benzoïque; en saturant la liqueur aqueuse par du carbonate de plomb, on obtient du formiate de plomb.

Acide benzoïque. — Les acides benzoïque et phtalique peuvent être retirés du liquide aqueux filtré et non soumis à la distillation. On épuise directement ce liquide par l'éther; on agite les solutions éthérées avec de l'eau de baryte, et on ajoute à la liqueur aqueuse qui renferme du benzoate et du phtalate de baryte son volume d'alcool. Il se précipite du phtalate de baryte impur; le benzoate reste en dissolution. On le purifie par cristallisation dans l'alcool faible. M. Carius a pris grand soin de s'assurer que l'acide benzoïque est un produit d'oxydation de la benzine parfaitement pure. Il en a obtenu des quantités notables, et a démontré sa parfaite identité avec l'acide benzoïque ordinaire. Par quelle réaction prend-il naissance? question intéressante que M. Carius a posée et résolue par l'expérience suivante.

Du formiate de soude ayant été mélangé avec de la benzine et de l'acide sulfurique étendu d'un cinquième d'eau, on a introduit dans ce mélange du peroxyde de manganèse par petites portions et en chauffant doucement : il se forme de l'acide benzoïque en quantité notable.

On peut donc admettre que l'acide formique, produit primaire de l'oxydation de la benzine, concourt à la formation de l'acide benzoïque, en fixant sur un groupe phénylique du carboxyle CO^2H :

$$C^6H^6 + CO^2H^2 + O = H^2O + C^6H^5.CO^2H.$$

Acide phtalique. — Il est contenu dans le précipité barytique insoluble dans l'alcool et dont il a été question plus haut, précipité

qui renferme en même temps le sel de baryte d'un acide très-soluble dans l'eau. On délaye ce précipité dans dix fois son volume d'eau, on le décompose par l'acide sulfurique et on neutralise par l'eau de baryte bouillante la liqueur filtrée qui renferme les acides libres. L'acide très-soluble se précipite alors à l'état de sel de baryum insoluble, tandis que le phtalate de baryum reste en solution dans la liqueur. Après avoir séparé l'acide phtalique au moyen de l'acide sulfurique on le fait cristalliser, et on le purifie en le dissolvant dans une petite quantité d'eau chaude et en ajoutant la solution à un excès d'eau de baryte. La plus grande partie de l'acide phtalique se sépare alors à l'état de sel de baryte cristallin. L'acide retiré de ce sel de baryte se dépose de sa solution aqueuse en prismes clinorhombiques, qui prennent souvent la forme tabulaire. Il fond de 175 à 186 degrés. A 230 degrés il se dédouble en eau et en anhydride phtalique. Il se confond, par tous ses caractères, avec l'acide phtalique préparé avec la naphtaline.

Parmi les phtalates que l'auteur a analysés, il mentionne comme caractéristique un sel de baryum basique, que l'on obtient en ajoutant une solution bouillante d'acide phtalique à un excès d'eau de baryte saturée à froid et bouillante. La liqueur, filtrée bouillante dans des vases qui en soient remplis, laisse déposer par le refroidissement des paillettes brillantes d'un sel basique :

$$C^{24}H^{10}Ba''^{4}O^{12}\ (^{1}) = (C^{8}H^{4}Ba''O^{4})^{2} + C^{8}H^{2}Ba''^{2}O^{4}.$$

Parmi les produits d'oxydation de la benzine, l'auteur signale un acide très-soluble dans l'eau et formant avec la baryte un sel insoluble. Cet acide est amorphe, ainsi que ses sels. Sa composition n'est pas établie avec certitude. Une substance humique figure pareillement au nombre de ces produits d'oxydation.

Synthèse de l'acide phtalique avec l'acide benzoïque. — On chauffe au bain-marie 50 grammes d'acide benzoïque finement pulvérisé avec 600 grammes d'acide sulfurique et 200 grammes d'eau, et on ajoute peu à peu à ce mélange 100 grammes de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Dès que ce dernier

---

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

est décomposé, on mêle la masse avec le double de son volume d'eau, on filtre après le refroidissement et on épuise la liqueur aqueuse par l'éther. La solution éthérée est agitée avec de l'eau de baryte qui lui enlève les acides phtalique et benzoïque en excès. On obtient ainsi du phtalate de baryum cristallisé. On le purifie comme il a été dit plus haut.

Cette synthèse, analogue à celle de l'acide benzoïque avec la benzine, s'accomplit comme elle par l'intervention d'une molécule d'acide formique, produit lui-même par l'oxydation de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^6H^5.CO^2H}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{CO^2H^2}_{\text{Acide formique.}} + O = \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Acide phtalique.}} + H^2O$$

L'auteur a essayé de réduire l'acide phtalique, par une réaction inverse, en acide benzoïque, en le soumettant à l'action de l'acide iodhydrique.

Cette réduction s'accomplit en effet lorsqu'on chauffe l'acide phtalique à 150 degrés avec de l'acide iodhydrique à 40 pour 100. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^4(CO^2H)^2}_{\text{Acide phtalique.}} + 2HI = \underbrace{C^6H^5.CO^2H}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}} + I^2$$

L'acide formique est oxydé par l'action simultanée de l'iode et de l'eau, et se dégage sous forme d'acide carbonique.

Lorsqu'on emploie, pour effectuer cette réduction, une solution saturée d'acide iodhydrique, ce n'est pas de l'acide benzoïque, c'est de la benzine qui prend naissance, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique en abondance et qu'il se sépare de l'iode.

En terminant, l'auteur émet quelques idées sur la constitution des acides phtalique et téréphtalique, dont il représente par les formules suivantes les rapports avec la benzine :

$$\underbrace{C^2H^2\ C^2H^2\ C^2H^2}_{\text{Benzine.}} \qquad \underbrace{C^2(CO^2H)^2\ C^2H^2\ C^2H^2}_{\text{Acide téréphtalique.}} \qquad \underbrace{C^2CO^2H,H\ C^2CO^2H,H\ C^2H^2}_{\text{Acide phtalique.}}$$

Sur l'isoxylène, carbure d'hydrogène isomérique avec le xylène; par MM. R. Fittig et J. Velguth ([1]).

L'acide mésitylénique, homologue avec l'acide benzoïque, dérive de cet acide par la substitution de deux groupes CH^3 à 2 atomes d'hydrogène du reste phénylique. Il était donc probable qu'en se dédoublant sous l'influence de la chaux, il donnerait un homologue de la benzine, qui dériverait de ce corps par la substitution de deux groupes méthyliques à 2 atomes d'hydrogène:

$$\underbrace{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.}_{\text{Ac. mésitylénique.}} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + CO^2$$

Le xylène et le méthyltoluène sont de tels dérivés méthylés de la benzine. Toutefois le carbure d'hydrogène qui se forme par le dédoublement de l'acide mésitylénique n'est pas identique mais isomérique avec les carbures qui viennent d'être nommés. Les auteurs désignent ce nouveau carbure d'hydrogène sous le nom d'*isoxylène*.

Pour le préparer, on chauffe un mélange intime d'acide mésitylénique avec 3 fois son poids de chaux caustique. On opère dans des matras dont on a couvert le fond avec de la chaux vive et que l'on suspend au-dessus d'un foyer de charbons. La décomposition s'accomplit à une température relativement basse, et si l'on a eu soin d'employer de l'acide mésitylénique pur et de chauffer avec précaution, on obtient comme produit de la distillation une huile qu'il convient de laver avec du carbonate de soude, de déshydrater sur du chlorure de calcium, de rectifier sur un morceau de sodium: c'est de l'isoxylène, C^8H^{10}. Point d'ébullition: 138-139 degrés.

L'isoxylène donne, en se modifiant sous l'influence des agents chimiques, des dérivés très-semblables aux dérivés correspondants du xylène. Les auteurs en ont préparé quelques-uns et les ont comparés avec soin à ceux que fournit ce dernier.

([1]) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVIII, p. 1 (nouvelle série, t. LXXII); octobre 1868.

Dinitro-isoxylène, $C^8H^8(AzO^2)^2$. — Préparé par l'action de l'acide nitrique fumant, agissant à la température ordinaire ou sous l'influence d'une douce chaleur. L'eau le précipite sous forme d'une masse incolore que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Prismes incolores brillants, fusibles à 93 degrés, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Trinitro-isoxylène, $C^8H^7(AzO^2)^3$. — Préparé par l'action d'un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique sur le carbure d'hydrogène, ou sur le composé dinitré. Ce composé est très-semblable au trinitroxylène, comme lui insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant; fusible de 175 à 176 degrés.

Amidonitro-isoxylène, $C^8H^8.AzO^2.AzH^2$. — Préparé comme le composé xylénique correspondant, avec lequel il se confond par ses propriétés.

Diamidonitro-isoxylène, $C^8H^7.AzO^2.(AzH^2)^2$. — On l'obtient aisément en arrosant avec de l'alcool et une petite quantité d'ammoniaque le trinitro-isoxylène et en dirigeant à travers la liqueur bouillante un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. On évapore la solution rouge à siccité et on épuise le résidu à froid avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. L'ammoniaque en sépare la base sous forme d'un précipité jaune volumineux qu'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante ou dans l'alcool.

Ce corps cristallise en magnifiques prismes rouge de rubis, fusibles de 212 à 213 degrés, et qu'on peut sublimer lorsqu'on les chauffe avec précaution. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout assez bien dans l'eau bouillante et aisément dans l'alcool. Il paraît identique avec une base décrite par MM. Bussenius et Eisenstuck sous le nom de *nitropétroldiamine*. Le sel de platine renferme

$$C^8H^7.AzO^2.(AzH^2)^2, 2HCl + PtCl^4 + 3H^2O.$$

Isoxylène dibromé, $C^8H^8Br^2$. — Il a été préparé par l'action d'un excès de brome à froid, sur l'isoxylène, et purifié par cristallisation dans l'alcool. Il s'en dépose en grandes lames nacrées, fusibles à 72 degrés; c'est aussi le point de fusion de la combinaison dibromée du méthyltoluène préparé synthétiquement.

L'isoxylène n'est pas attaqué par l'acide nitrique faible. L'acide

chromique le convertit en un acide isomérique avec l'acide phtalique $C^8H^6O^4$ et que les auteurs nomment *isophtalique*. Cet acide se dépose dans l'eau bouillante sous forme de longues aiguilles fines qui traversent entièrement la liqueur. Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool. Il fond au-dessus de 300 degrés, mais se volatilise partiellement à une température inferieure, et peut être sublimé sans altération. Par ses propriétés il se distingue nettement des acides téréphtalique et phtalique. Son sel de baryum $\overset{\prime\prime}{Ba}C^8H^4O^4 + 3H^2O$ cristallise en aiguilles fines. Le sel de calcium $\overset{\prime\prime}{Ca}C^8H^4O^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$ se dépose sous forme d'aiguilles fines par l'évaporation lente de sa solution au bain-marie. Le sel de potassium $K^2C^8H^4O^4$ cristallise en aiguilles groupées en aigrettes. L'isophtalate d'argent $Ag^2C^8H^4O^4$ est un précipité amorphe.

Les auteurs tirent des faits précédemment exposés cette conclusion, que le xylène et l'isoxylène sont isomériques, mais que rien n'autorise à considérer comme isomériques leurs produits de substitution. Ils ajoutent que ces faits paraissent difficiles à expliquer d'après la théorie des combinaisons aromatiques que l'on doit à M. Kekulé.

Recherches sur le mésitylène; nouveaux produits de substitution de ce corps; par MM. R. Fittig et J. Storer (1).

Ce Mémoire forme la suite de celui dont nous avons publié un extrait dans ces *Annales* (4e série, t. X, p. 496).

Nitromésitylène, $C^9H^{11}(AzO^2)$. — Il se forme lorqu'on chauffe au bain-marie du mésitylène avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,38. Le produit étant versé dans un excès d'eau il se sépare une huile colorée en jaune qui a été distillée avec de l'eau. Il a passé un produit oléagineux, faiblement coloré en jaune, et dont la solution alcoolique, abandonnée dans un endroit froid, laisse déposer quelquefois des cristaux volumineux de nitromésitylène. On obtient plus facilement ce corps en distillant l'huile

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 1 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

dont il s'agit et en recueillant ce qui passe de 220 à 250 degrès. Ces portions se solidifient par le refroidissement. On décante la partie demeurée liquide et l'on purifie les cristaux par plusieurs cristallisations dans l'alcool. On obtient aussi le nitromésitylène, comme produit accessoire de la préparation de l'acide mésitylénique [1].

Ce corps se dépose du sein de l'alcool en beaux prismes volumineux, bien formés, brillants, transparents, généralement colorés en jaune pâle; ces cristaux prennent quelquefois la forme tabulaire. Ils se dissolvent aisément dans l'alcool faible, presque en toutes proportions dans l'alcool bouillant.

Le nitromésitylène fond à 41 degrés. Il bout sans décomposition de 240 à 250 degrés. Il diffère de ses isomères le nitrocumène et le nitropseudocumène. Le premier est liquide; le second fond à 71 degrés et bout à 265 degrés (Schaper).

Amidomésitylène (mésidine), $C^9H^{11}(AzH^2)$. — On l'obtient en chauffant le nitromésitylène avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, précipitant l'étain par l'hydrogène sulfuré, évaporant la liqueur à siccité. Il se sépare des cristaux de chlorhydrate de mésidine qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. La solution de ce sel donne avec l'ammoniaque un précipité qui se rassemble peu à peu sous forme de gouttes oléagineuses, dont la densité est sensiblement égale à celle de l'eau. Le chlorhydrate de mésidine $C^9H^{11}(AzH^2)$, HCl se sépare par l'évaporation spontanée de la solution aqueuse en prismes volumineux et transparents. Il forme avec le chlorure d'étain un sel double

$$2(C^9H^{13}Az, HCl) + SnCl^2,$$

cristallisable en aiguilles incolores qui sont décomposées par l'eau pure.

L'oxalate de mésidine, $2(C^9H^{13}Az)H^2C^2O^4$, se précipite sous forme de paillettes incolores lorsqu'on mêle des solutions de chlorhydrate de mésidine et d'oxalate d'ammoniaque.

Mésitylène bromé, $C^9H^{11}Br$. — Pour l'obtenir on fait couler du brome par un tube capillaire, dans du mésitylène bien refroidi.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 489.

On le purifie par distillation fractionnée, en recueillant ce qui passe de 220 à 230 degrés. C'est un liquide oléagineux, incolore, doué d'une odeur aromatique faible. Il bout à 225 degrés. Densité à 10 degrés : 1,3191. Il se solidifie dans un mélange réfrigérant en une masse cristalline qui fond à —1 degré.

Par l'action d'un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide sulfurique il se convertit pour la plus grande partie en *mésitylène nitrobromé*, $C^9H^{10}(AzO^2)Br$, qui se présente en cristaux incolores analogues à ceux que forme le sel ammoniac. Ce dérivé nitrobromé fond à 54 degrés. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'alcool froid.

Le *mésitylène dinitrobromé*, $C^9H^9(AzO^2)^2Br$, se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le mésitylène bromé. Il cristallise en aiguilles fines, incolores, fusibles de 189 à 190 degrés, peu solubles dans l'alcool froid.

Lorsqu'on chauffe le mésitylène bromé avec un mélange de 2 parties de chromate de potasse et de 3 parties d'acide sulfurique concentré, préalablement mêlé avec 3 fois son volume d'eau, on obtient un acide *bromomésitylénique* $C^9H^9BrO^2$, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et qui cristallise du sein de l'alcool en prismes courts et transparents. Il fond à 212 degrés et se sublime à une température un peu plus élevée en longues aiguilles incolores. Son sel de baryum, peu soluble dans l'eau froide, se dépose de l'eau bouillante en aiguilles fines, incolores, anhydres; son sel de calcium cristallise en longues aiguilles déliées, anhydres.

Mésitylène dibromé, $C^9H^{10}Br^2$. — Il se formeen même temps qu'une petite quantité de mésitylène tribromé, par l'action du brome sur le mésitylène, et reste dans le résidu dont le composé monobromé a été séparé par distillation.

On le purifie par cristallisation dans l'alcool. Le corps tribromé se dépose d'abord. Le mésitylène dibromé cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 60 degrés. Il bout à 285 degrés. Le mésitylène tribromé, décrit par MM. Cahours et Hofmann, fond à 224 degrés.

Note sur le pseudocumène et quelques-uns de ses dérivés; par M. R. Fittig [1].

On rencontre dans le goudron de houille et l'on désigne sous le nom de *pseudocumène* un carbure d'hydrogène isomérique avec le mésitylène et avec le cumène de l'acide cuminique et formant avec le brome un composé monobromé solide et cristallisable, ce qui distingue ce composé du cumène monobromé et du mésitylène monobromé. L'auteur annonce que le produit retiré par distillation fractionnée des huiles de goudron et qui bout d'une manière constante entre 165 et 167 degrés, produit qu'on a considéré comme étant formé par du pseudocumène, est en réalité un mélange et ne renferme qu'une proportion variable de pseudocumène. Il admet que ce corps ne peut être préparé à l'état de pureté que par synthèse ou par substitution inverse avec le dérivé monobromé cristallin. Il termine en décrivant deux dérivés du pseudocumène, savoir :

1° Le *dinitrobromopseudocumène*, $C^9H^9(AzO^2)^2Br$, poudre cristalline incolore, fusible de 214 à 215 degrés, presque insoluble dans l'alcool froid, très-peu soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare quelquefois sous forme d'aiguilles;

2° Le *pseudocumène dibromé*, $C^9H^{10}Br^2$, préparé par l'action du brome sur le composé monobromé et liquide à la température ordinaire.

Sur le xylène du goudron de houille et sur le méthyltoluène (diméthylbenzine) préparé par synthèse; par MM. R. Fittig, W. Ahrens et L. Mattheides [2].

En introduisant un groupe méthylique dans le toluène, MM. Fittig et Glinzer ont obtenu de la diméthylbenzine qui paraissait identique avec le xylène. Les auteurs ont reconnu que cette identité ne se manifeste pas dans les produits de substitution des deux carbures d'hydrogène. Le méthyltoluène, obtenu par l'action du sodium sur un mélange parfaitement sec d'iodure de méthyle et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 11 (nouvelle série, t. LXXII); juillet 1868.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 15 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

de toluène bromé, possède d'ailleurs les propriétés physiques du xylène. Les différences que présentent les produits de substitution des deux carbures font l'objet du présent Mémoire.

I. *Dinitroxylène*, $C^8H^8(AzO^2)^2$. — Formé par l'action de l'acide nitrique fumant sur le xylène, à l'aide d'une douce chaleur. Il cristallise du sein de l'alcool en aiguilles aplaties, très-solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 93 degrés.

Dinitrométhyltoluène. — Le méthyltoluène se convertit sous l'influence de l'acide nitrique fumant et chaud en deux dérivés nitrés isomériques, et qu'on parvient à séparer par de nombreuses cristallisations dans l'alcool.

L'α-dinitrométhyltoluène se dépose le premier. Il cristallise en longues aiguilles incolores, très-minces, très-friables, qui traversent généralement toute la liqueur au sein de laquelle elles se forment. Il fond à 123°,5. Il possède environ la solubilité du dinitroxylène.

Le β-dinitrométhyltoluène, plus soluble, cristallise en prismes clinorhombiques assez volumineux, réguliers. Il est très-soluble dans l'alcool chaud, et assez soluble dans l'alcool froid. Bien que son point de fusion (93°) soit le même que celui du dinitroxylène, il se distingue de ce corps, aussi bien que de l'α-dinitrométhyltoluène.

II. *Nitroamidoxylène*, $C^8H^8(AzO^2)AzH^2$. — Formé par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le dinitroxylène. Séparé de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque sous forme d'un précipité jaune, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Cristallise de ces solutions, par le refroidissement, en aiguilles orangées; par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, en cristaux compactes d'un rouge intense, probablement clinorhombiques. Il fond à 123 degrés. Son chlorhydrate se dépose en aiguilles jaunâtres de la solution aqueuse. Son sulfate forme de petites aiguilles groupées en gerbes; son oxalate est en aiguilles groupées en aigrettes.

Diamidoxylène, $C^8H^8(AzH^2)^2$. — Formé par la réduction du dinitroxylène par l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et de l'étain. L'ammoniaque précipite la base libre sous forme cristal-

line. Le diamidoxylène se dépose du sein de l'eau en aiguilles fines qui se colorent rapidement à l'air. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide. Il fond à 152 degrés. Son chlorhydrate $C^8H^8(AzH^2)^2, 2HCl$ se dépose en prismes clinorhombiques incolores, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse chaude. Il forme avec le chlorure stanneux une combinaison, $C^8H^{12}Az^2, 2HCl + SnCl^2$, cristallisable en prismes clinorhombiques.

α-Nitroamidométhyltoluène, $C^8H^8(AzO^2)AzH^2$. — Obtenu avec l'α-dinitrométhyltoluène, par le procédé employé pour la préparation de son isomère, il se dépose de l'alcool en longues aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, fusibles à 96 degrés, et sublimables lorsqu'on chauffe avec précaution. Son chlorhydrate cristallise, par l'évaporation spontanée, en longues aiguilles jaunâtres.

Avec le β-dinitrométhyltoluène, les auteurs n'ont pas réussi à obtenir une base cristalline.

III. *Trinitroxylène*, $C^8H^7(AzO^2)^3$. — Combinaison caractéristique pour le xylène, formée par l'action, longtemps prolongée, d'un mélange froid d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant sur le xylène. Aiguilles minces, incolores, fusibles de 176 à 177 degrés (Luhmann).

Trinitrométhyltoluène. — Se forme plus facilement encore que le composé précédent, son isomère. Beaucoup plus soluble que lui dans l'alcool bouillant qui le laisse déposer en aiguilles parfaitement incolores, fusibles à 137 degrés.

Sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque le trinitroxylène se réduit en formant deux bases décrites par MM. Bussenius et Eisenstuck, le *dinitroamidoxylène* et le *nitrodiamidoxylène*; la dernière est tellement caractéristique que des traces de trinitroxylène suffisent pour l'obtenir en aiguilles rouges.

Le trinitrométhyltoluène se réduit pareillement sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque; mais les corps basiques formés sont très-instables. Il se distingue donc nettement, sous ce rapport, de son isomère, le trinitroxylène.

IV. *Xylène dibromé*, $C^8H^8Br^2$. — Formé par l'action d'un excès de brome sur le xylène, à froid, au bout de vingt-quatre heures. Cristallise de l'alcool en lames nacrées, brillantes, incolores, fusibles à 69 degrés. Bout de 255 à 256 degrés. Très-soluble dans

l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. La potasse ne lui enlève pas de brome. Sa formule est donc

$$C^6H^2Br^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array} \right.$$

Méthyltoluène dibromé, $C^8H^8Br^2$. — Préparé comme le xylène dibromé, avec lequel il présente une grande ressemblance. Son point de fusion est situé de 72 à 73 degrés.

V. *Xylène nitrodibromé*, $C^8H^7(AzO^2)Br^2$. — On l'a obtenu en chauffant le xylène dibromé avec de l'acide nitrique fumant, et on l'a purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, en écartant chaque fois les premiers cristaux déposés, pour éliminer un corps moins soluble. Longues aiguilles incolores, fusibles à 108 degrés.

Méthyltoluène nitrodibromé, $C^8H^7(AzO^2)Br^2$. — Préparé comme le corps précédent auquel il ressemble en tout point, sauf le point de fusion, situé à 111 degrés.

VI. *Produits d'oxydation du xylène et du méthyltoluène.* — Le xylène, oxydé par l'acide nitrique donne de l'acide toluique. Sous l'influence de l'acide chromique il donne de l'acide téréphtalique (Beilstein). Tels sont aussi les produits d'oxydation du méthyltoluène.

Des faits précédemment exposés, les auteurs tirent cette conclusion que la différence qui existe entre le xylène et le méthyltoluène est surtout accusée dans les dérivés nitrés, et qu'on peut l'interpréter en admettant que le méthyle introduit dans le méthyltoluène occupe, dans la chaîne benzique, une autre place que le groupe méthylique correspondant du xylène.

En terminant, M. Ahrens décrit divers dérivés des xylènes bromés. Nous en donnons ici une courte description :

Xylène nitrobromé, $C^8H^8(AzO^2)Br$. — Obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant sur le xylène monobromé (bouillant de 203 à 204 degrés). Liquide légèrement jaune qui prend à l'air une teinte rougeâtre et qui bout entre 260 et 265 degrés en se décomposant partiellement.

Acide parabromotoluique, $C^8H^7BrO^2$. — Obtenu pour l'ébullition du xylène monobromé avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu. Il a été purifié par cristalli-

sation dans l'alcool, puis transformé en sel de baryum,

$$2(C^8H^6BrO^2)\overset{''}{Ba} + 4H^2O,$$

qui cristallise facilement en longues aiguilles incolores ; enfin il a été séparé du sel de baryum et cristallisé dans l'alcool.

L'acide parabromotoluique se sépare par le refroidissement de la solution alcoolique saturée à chaud, sous forme d'une poudre cristalline; il fond de 205 à 206 degrés. Il est peu soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. L'auteur décrit, indépendamment du sel de baryum : le sel de calcium, $2(C^8H^6BrO^2)\overset{''}{Ca} + 3H^2O$; le sel d'argent, l'éther parabromotoluique, $C^8H^6BrO^2, C^2H^5$, liquide incolore, bouillant de 270 à 275 degrés, et se prenant à — 5 degrés en une masse cristalline.

L'acide parabromotoluique se dissout à chaud dans l'acide nitrique fumant qui le convertit en acide *nitroparabromotoluique*, $C^8H^6(AzO^2)BrO^2$. Cet acide se dépose de l'alcool sous forme de petits cristaux, fusibles de 175 à 176 degrés. Il est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'acide parabromotoluique.

Acide paradibromotoluique, $C^8H^6Br^2O^2$. — Il a été obtenu par l'oxydation du xylène dibromé par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu. Il se dépose de l'alcool faible sous forme d'aiguilles microscopiques, fusibles de 185 à 186 degrés. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant. Son sel de baryum, $2(C^8H^5Br^2O^2)Ba'' + 9H^2O$, cristallise en longues aiguilles soyeuses très solubles dans l'eau.

Dixylyle, $C^{16}H^{18} = \left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right.$. — Du xylène monobromé mélangé avec le double de son volume d'un carbure d'hydrogène inerte, a été chauffé doucement au bain-marie, avec du sodium. La réaction terminée, le liquide a été soumis à la distillation fractionnée. Le dixylyle passe de 290 à 295 degrés. C'est un liquide incolore et fortement réfringent qui possède presque toutes les propriétés du ditolyle de M. Vollrath [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 463.

Note sur les dérivés bromés du toluène;
par M. R. Fittig (1).

Des indications contradictoires concernant le toluène dibromé ont engagé l'auteur à instituer quelques expériences concernant l'action du brome sur le toluène. Lorsqu'on met en contact du brome avec du toluène ou du toluène monobromé maintenus froids, la substitution d'un second atome de brome à un second atome d'hydrogène ne s'effectue que très-lentement. Ce n'est qu'en abandonnant ce mélange à froid pendant deux à trois semaines qu'on obtient une quantité un peu notable de toluène dibromé

$$C^6H^3Br^2.CH^3,$$

qui se dépose sous forme de cristaux.

Ce corps cristallise du sein de l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles de 107 à 108 degrés. Il bout à 245 degrés environ. Il est très-soluble dans l'alcool chaud. Il n'a pu être attaqué ni par la solution alcoolique de potasse, ni par l'acide chromique.

Par l'action du brome sur le toluène à la température ordinaire, il ne se forme pas de toluène tribromé.

Recherches sur le mésitylène; dérivés de l'acide mésitylénique;
par MM. R. Fittig et W.-H. Brueckner (2).

Nous avons inséré dans ces *Annales* (4e série, t. X, p. 496) un Extrait de la première Partie de ces recherches. Nous donnons ici un court résumé des nouveaux résultats obtenus sur le même sujet et consignés dans le présent Mémoire.

Préparation du mésitylène. — On introduit dans de grandes cornues tubulées, du sable sec, 1 volume d'acétone du commerce, puis, par un filet lent et continu, un mélange froid de 1 volume d'acide sulfurique et de $\frac{1}{2}$ volume d'eau. On laisse reposer le tout pendant vingt-quatre heures, puis on distille en changeant de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVII, p. 39 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 42 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

récipient dès que des stries huileuses commencent à se montrer dans la cornue. Le contenu de celle-ci se colore bientôt en indigo foncé, coloration qui ne disparaît qu'à la fin de l'opération. L'huile obtenue est lavée à la soude, déshydratée et soumise à la distillation fractionnée sur du sodium (le mésitylène bout à 153 degrés).

Les auteurs ont étudié les corps suivants :

Mésitylénate de magnésium, $2(C^9H^9O^2)\overset{''}{Mg} + 5H^2O$. — Prismes clinorhombiques assez solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Mésitylénate de zinc, $2(C^9H^9O^2)\overset{''}{Zn}$. — Se dépose en fines aiguilles incolores de la solution aqueuse chaude. Il est peu soluble dans l'eau.

Mésitylénate de nickel, $2(C^9H^9O^2)\overset{''}{Ni}$. — Croûtes vertes peu solubles.

Mésitylénate de manganèse, $2(C^9H^9O^2)\overset{''}{Mn}$. — Écailles couleur de chair.

Mésitylénate d'éthyle, $C^9H^9O^2, C^2H^5$. — Préparé par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide mésitylénique. Liquide oléagineux incolore, doué d'une odeur particulière agréable, rappelant celle de l'essence de rose, bouillant à 241 degrés. Il se prend au-dessous de zéro en une masse cristalline rayonnée.

Amide mésitylénique, C^9H^9O, AzH^2. — Préparé par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur le chlorure mésitylénique brut, ce dernier corps ayant été obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide mésitylénique. La réaction de l'ammoniaque sur ce chlorure est énergique et donne naissance à un produit cristallin qui se dépose et qu'on purifie en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante. C'est l'amide mésitylénique. Elle se dépose de l'eau bouillante sous forme d'aiguilles fines incolores, fusibles à 133 degrés et qui se subliment sans décomposition à une température élevée.

Acide nitromésitylénique et dérivés. — Cet acide, remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise, se forme comme produit secondaire dans la préparation de l'acide mésitylénique. Il se dépose de l'alcool en magnifiques prismes clinorhombiques. Son sel

de magnésium, cristallisable en prismes mal définis, renferme $2(C^9H^8[AzO^2]O^2)\overset{''}{Mg} + 11H^2O$. Les sels d'argent et de sodium sont anhydres et cristallisables.

Le nitromésitylénate d'éthyle, $C^9H^8(AzO^2)O^2, C^2H^5$, est solide, et cristallise du sein de l'alcool en prismes courts incolores, fusibles à 72 degrés.

Acide amidomésitylénique, $C^9H^9(AzH^2)O^2$. — On l'obtient en chauffant l'acide nitrogéné avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique. La liqueur, débarrassée d'étain par l'hydrogène sulfuré, donne par l'évaporation des cristaux de chlorhydrate amidomésitylénique que l'eau bouillante dédouble en acides chlorhydrique et amidomésitylénique. L'acide ainsi obtenu a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Il se présente sous forme de longues aiguilles incolores, offrant des teintes irisées au sein du liquide où elles se sont déposées, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool chaud. Il se dissout dans les acides et dans les alcalis. Il fond à 235 degrés et se décompose à une température plus élevée. Sa solution dans un excès d'acide chlorhydrique laisse déposer, par l'évaporation, de longues aiguilles incolores d'un chlorhydrate, $C^9H^9(AzH^2)O^2, HCl$, soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, décomposable par l'eau chaude.

Recherches sur quelques dérivés de l'acide cinnamique; par M. C. Glaser [1].

Ce Mémoire fait suite à celui dont nous avons publié un extrait dans ces *Annales* (4e série, t. XIII, p. 500). L'auteur y décrit les produits qui résultent de l'addition des acides hypochloreux et hypobromeux à l'acide cinnamique (phénylacrylique), ainsi transformé en acide chloro- ou bromophényllactique. Il y décrit aussi l'acide phényllactique, qui résulte de la substitution de l'hydrogène au chlore ou au brome de ces derniers acides; l'acide phényloxyacrylique, dérivant de ces mêmes acides par la soustraction de HCl ou de HBr; enfin les acides résultant de la sub-

---

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 78 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

stitution de Cl ou de Br à l'oxhydryle de l'acide phényllactique et de ses dérivés chloré et bromé. Le tableau suivant donne la nomenclature et la composition de tous ces corps :

$C^6H^5.C^3H^3O^2$,	acide phénylacrylique (cinnamique).
$C^6H^5.C^3H^3(ClHO)O^2$,	acide phénylchlorolactique.
$C^6H^5.C^3H^3(BrHO)O^2$,	acide phénylbromolactique.
$C^6H^5.C^3H^3(Cl^2)O^2$,	acide phényldichloropropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(Br^2)O^2$,	acide phényldibromopropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(ClBr)O^2$,	acide phénylchlorobromopropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(H^2O)O^2$	acide phényllactique.
$C^6H^5.C^3H^3(HCl)O^2$	acide phénylchloropropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(HBr)O^2$,	acide phénylbromopropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(HI)O^2$,	acide phényliodopropionique.
$C^6H^5.C^3H^3(O)O^2$,	acide phényloxyacrylique (1).

I. *Acide phénylchlorolactique*, $C^9H^9ClO^3$. — Cet acide se forme par la fixation de l'acide hypochloreux sur l'acide cinnamique, réaction qu'on peut réaliser commodément en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de carbonate et de cinnamate de soude. Par l'action du chlore sur le carbonate alcalin, il se forme de l'acide hypochloreux qui se fixe sur le cinnamate alcalin pour fournir du phénylchlorolactate :

$$HClO + \underbrace{C^9H^7O^2Na}_{\text{Cinnamate de sodium.}} = \underbrace{C^9H^8ClO^3Na}_{\text{Phénylchlorolactate de sodium.}}$$

On a opéré comme il suit : on a dissous 70 grammes d'acide cinnamique dans une solution étendue de 80 grammes de carbonate de soude; on a étendu la solution de manière à former deux litres de liquide, qu'on a introduits dans un flacon de Woulf. Celui-ci ayant été entouré de glace et couvert de manière à exclure la lumière, on y a dirigé un courant lent de gaz chlore, jusqu'à manifestation franche du pouvoir décolorant. Après avoir ajouté une petite quantité d'acide sulfureux pour enlever l'excès de chlore ou d'acide hypochloreux, on a laissé reposer la liqueur

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

pour la clarifier, puis on y a ajouté un grand excès d'acide chlorhydrique; l'acide cinnamique non attaqué s'est déposé, tandis que l'acide phénylchlorolactique, plus soluble, est resté en solution. On l'a obtenu en concentrant rapidement la solution et en l'épuisant avec de l'éther exempt d'alcool.

Par l'évaporation de la solution éthérée, on obtient de l'acide phénylchlorolactique presque pur, sous forme de masses cristallines. Cet acide se dissout dans l'eau bouillante en toutes proportions; par le refroidissement, une solution moyennement concentrée, se remplit de lamelles hexagonales. L'acide ainsi obtenu fond de 70 à 80 degrés. Il renferme 1 molécule d'eau, qu'il perd dans un air sec. Il se dissout dans le chloroforme, qui le laisse déposer sous forme de grands prismes à quatre pans, fusibles à 104 degrés. Il est très-instable. Le chlore étant faiblement combiné à l'acide, se modifie avec facilité sous l'influence des bases. L'auteur a obtenu un seul sel, le phénylchlorolactate d'argent, $C^9H^8ClO^3Ag$, qui se dépose sous forme d'une poudre légère cristalline, lorsqu'on mêle des solutions de nitrate d'argent et d'acide phénychlorolactique, en ayant soin de neutraliser avec précaution par l'ammoniaque étendue l'acide nitrique mis en liberté.

Acide phénylbromolactique, $C^9H^9BrO^3$. — Cet acide prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau l'acide phényldibromopropionique (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 503). Une grande partie de cet acide se dédouble en acide phénylbromolactique et en acide bromhydrique

$$\underbrace{C^6H^5.C^3H^3Br^2O^2}_{\text{Acide phényldibromo-propionique.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5.C^3H^3(BrHO)}_{\text{Acide phénylbromo-lactique.}} + HBr.$$

Une petite partie se dédouble en acide CO^2, HBr et en styrol monobroné C^8H^7Br.

Lorsqu'on dirige un courant de vapeur d'eau dans une solution d'acide phényldibromopropionique, du styrol monobromé est entraîné, et la liqueur, qui renferme l'acide phénylbromolactique et de l'acide cinnamique, laisse déposer une matière résineuse. On la décante encore chaude et on la laisse refroidir à 40 degrés;

il se sépare une huile jaunâtre, mélangée d'acide cinnamique et du nouvel acide, puis des flocons d'acide cinnamique. On filtre alors rapidement et on laisse refroidir tout à fait la solution : une grande partie de l'acide phénylbromolactique se sépare en paillettes fines. On enlève le reste, à l'eau mère, à l'aide de l'éther.

L'acide phénylbromolactiqne offre la plus grande analogie avec l'acide chloré correspondant. Comme lui, il se dissout abondamment dans l'eau chaude qui le laisse déposer, par le refroidissement, en lamelles remplissant toute la liqueur. Il se dissout aussi dans le chloroforme bouillant et se sépare en prismes réguliers par le refroidissement ou l'évaporation. L'acide qui s'y dépose de l'eau renferme une $\frac{1}{2}$ molécule d'eau de cristallisation, et fond de 120 à 122 degrés, en la perdant. L'acide sec fond à 125 degrés.

Acide phényllactique, $C^9H^{10}O^3$. — Il se forme par l'action de l'hydrogène naissant sur les acides phénylchlorolactique et phénylbromolactique, qui donnent, dans ces conditions, un produit identique. Il faut avoir soin d'opérer sur des solutions étendues des acides (par exemple sur les eaux mères des cristallisations). On les agite avec de l'amalgame de sodium, en ayant soin d'éviter une élévation de la température. La réaction terminée, on neutralise la liqueur et on l'évapore à siccité au bain-marie. On traite le résidu par l'eau froide, et après avoir sursaturé la liqueur par l'acide chlorhydrique on l'épuise par l'éther. Ce dernier abandonne l'acide par l'évaporation. Le produit ainsi obtenu est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. On l'obtient aussi en le précipitant du sel de baryte purifié. L'acide phényllactique se dissout dans l'eau bouillante en toutes proportions. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se dépose en masses cristallines demi-sphériques formées par des aiguilles plates. Il est aussi très-soluble dans l'eau froide. Il fond de 93 à 94 degrés. A 180 degrés il se dédouble en eau et en acide cinnamique

$$C^9H^{10}O^3 = H^2O + C^9H^8O^2.$$

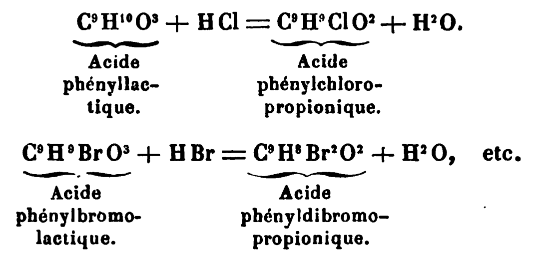
Par l'action d'une chaleur brusque, il se forme aussi du styrol

$$C^9H^{10}O^3 = H^2O + CO^2 + C^8H^8.$$

L'auteur a étudié les phényllactates de potassium, de baryum,

d'argent. Le sel de baryum, $(C^9H^9O^3)^2\overset{''}{Ba}$, est très-soluble dans l'eau et cristallise en mamelons anhydres par l'évaporation spontanée. Par le refroidissement d'une solution bouillante saturée, il se dépose sous forme d'une poudre cristalline qui renferme 1 molécule d'eau.

L'acide phényllactique et ses produits de substitution sont convertis par l'action des hydracides en produits de substitution de l'acide phénylpropionique, l'oxhydryle que renferment les premiers acides étant remplacé, dans ces réactions, par le chlore, le brome ou l'iode, de même que l'oxhydryle alcoolique de l'acide lactique est remplacé par le brome, lorsque cet acide se transforme en acide bromopropionique par l'action de l'acide bromhydrique :



$$\underbrace{C^9H^{10}O^3}_{\text{Acide phényllactique.}} + HCl = \underbrace{C^9H^9ClO^2}_{\text{Acide phénylchloropropionique.}} + H^2O.$$

$$\underbrace{C^9H^9BrO^3}_{\text{Acide phénylbromolactique.}} + HBr = \underbrace{C^9H^8Br^2O^2}_{\text{Acide phényldibromopropionique.}} + H^2O, \quad \text{etc.}$$

Acide phényldichloropropionique, $C^9H^8Cl^2O^2$. — Se forme par l'action d'un excès d'acide chlorhydrique fumant sur l'acide phénylchlorolactique, à une température de 40 à 50 degrés. Il se présente en cristaux prismatiques insolubles dans l'eau, et se décompose très-facilement en présence de ce liquide.

Acide phényldibromopropionique, $C^9H^8Br^2O^2$. — Se forme par l'action de l'acide bromhydrique fumant sur l'acide phénylbromolactique, et se dépose de la solution légèrement chauffée, sous forme d'une masse de lamelles rhombiques. Dissous dans une petite quantité d'alcool, il se sépare de cette solution par l'addition progressive de petites quantités d'eau, sous forme de lamelles d'un blanc éclatant, fusibles à 195 degrés. Ce corps est identique avec le produit obtenu par l'addition du brome à l'acide cinnamique.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide phénylbromolactique, ou l'acide bromhydrique sur l'acide phénylchloro-

lactique, l'auteur a obtenu l'acide phénylchlorobromopropionique, identique dans les deux cas. Cet acide chlorobromé, $C^9H^8ClBrO^2$, se dissout dans la benzine chaude et s'en dépose sous forme de lamelles rhombiques. Il fond de 179 à 180 degrés. Il se laisse sublimer.

Lorsqu'on traite l'acide phényllactique par les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique fumants, il se forme, au bout de quelques instants, un précipité cristallin, remplissant la liqueur tout entière et qui est le chlorure, le bromure ou l'iodure de l'acide phényllactique, c'est-à-dire un acide phénylpropionique substitué. Pour purifier ces produits, on les lave avec de l'eau froide, on les dissout dans l'alcool, et on précipite la solution alcoolique en y ajoutant peu à peu de l'eau. On obtient ainsi les trois acides suivants :

Acide phénylchloropropionique, $C^9H^9ClO^2$. — Cet acide cristallise en paillettes nacrées. Il fond à 126 degrés. A quelques degrés au-dessus de cette température, il se dédouble en acide chlorhydrique et en acide cinnamique. Cette décomposition est encore plus facile en présence d'un alcali libre, en solution aqueuse ou alcoolique, circonstance qui empêche la préparation d'un sel de cet acide.

Acide phénylbromopropionique, $C^9H^9BrO^2$. — Précipité par l'eau de sa solution alcoolique, cet acide se présente sous forme de lamelles fines, qui forment, après la dessiccation, une poudre légère. Il est très-instable et commence à se dédoubler à 130 degrés, en acide bromhydrique et en acide cinnamique.

Acide phényliodopropionique. — Préparé comme les deux acides précédents, il se présente sous forme de petites aiguilles courbes, mates, faiblement colorées en jaune. Il est encore plus instable que les acides précédents, et commence à se décomposer à 120 degrés en perdant de l'acide. Sous l'influence de la potasse alcoolique, il se dédouble en acide iodhydrique et en acide cinnamique. Chauffé avec la potasse aqueuse, il dégage du styrol.

Acide phényloxyacrylique, $C^9H^8O^3$. — Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique froide et étendue d'acide phénylchlorolactique ou phénylbromolactique, de la potasse alcoolique, jusqu'à ce que la liqueur montre une forte réaction alcaline, il se sépare

du chlorure ou du bromure de potassium, en même temps qu'un précipité blanc, qui est le sel de potassium de l'acide phényloxyacrylique. En reprenant le précipité par l'alcool bouillant, on dissout le dernier sel qui se sépare, par le refroidissement, sous forme de lamelles brillantes.

L'acide phényloxyacrylique, qu'on peut considérer comme de l'acide oxycinnamique, prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^9H^9ClO^3}_{\text{Acide phénylchloro-lactique.}} - HCl = \underbrace{C^9H^8O^3}_{\text{Acide phényloxycin-namique.}}$$

L'alcali sépare de l'acide chloré ou bromé les éléments de HCl ou de HBr, qu'on peut aussi enlever par l'oxyde d'argent.

L'acide phényloxyacrylique est un corps très-instable, qui se sépare sous forme de gouttelettes oléagineuses, lorsqu'on ajoute un acide à une solution pas trop étendue d'un de ses sels. A zéro degré, l'acide cristallise en paillettes fines.

Il se décompose aisément en perdant de l'acide carbonique.

Lorsqu'on le fait bouillir dans un appareil de distillation avec de l'eau, il passe des gouttes oléagineuses qui sont peut-être de l'oxystyrol,

$$C^9H^8O^3 = CO^2 + C^8H^8O.$$

Les acides bromhydrique et chlorhydrique, qui convertissent si facilement l'acide phényllactique en un bromure ou chlorure, sont sans action à froid sur l'acide phényloxyacrylique. Lorsqu'on chauffe, ce dernier se résinifie. L'auteur est donc d'avis que le troisième atome d'oxygène n'y est pas contenu sous forme d'oxhydryle, mais qu'il sature les deux atomités libres de l'acide cinnamique. Ce point de vue est exprimé par les formules suivantes :

$C^6H^5.C^2H^2.CO^2H$, acide cinnamique (phénylacrylique).
$C^6H^5.C^2H^2O.CO^2H$, acide phényloxyacrylique.

L'auteur a étudié et analysé les sels suivants de l'acide phényloxyacrylique :

Phényloxyacrylate de potassium, $C^9H^7O^3K$. — Se sépare en lamelles nacrées de sa solution alcoolique.

Le sel de *sodium*, qui possède une composition analogue, cris-

tallise en aiguilles groupées en aigrettes. Il est moins soluble dans l'alcool que le précédent.

Le sel d'*ammonium* forme de petits cristaux prismatiques.

Le sel de *baryum* se précipite lorsqu'on mélange des solutions de chlorure de baryum et de phénylоxyacrylate d'ammonium. Il se dépose en fines aiguilles d'une solution alcoolique étendue.

Phényoxyacryalate d'argent, $C^9H^7O^3Ag$. — Précipité blanc, qui, dissous dans l'eau bouillante à l'obscurité, se dépose sous forme de lamelles hexagonales.

Phényloxyacrylate d'éthyle. — Obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent; bout à 273 degrés (corrigé, 279°,5).

En terminant son Mémoire, l'auteur développe quelques considérations sur la constitution de l'acide cinnamique et de ses dérivés. Comparant les deux formules rationnelles de cet acide données par lui-même et par M. Erlenmeyer, il admet que les faits qu'il a découverts et consignés dans ce Mémoire semblent venir à l'appui de la première de ces formules. Voici ces deux formules de l'acide cinnamique (phénylacrylique) [1]:

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C= \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

(Glaser.) (Erlenmeyer.)

Sur l'acide cinnamique et son isomère, l'acide atropique; par M. K. Kraut [2].

En traitant l'atropine par l'eau de baryte, l'auteur a obtenu, il y a quelques années, un acide qui offre la même composition que l'acide cinnamique [3], dont il se distingue par la forme cris-

---

[1] Dans la première de ces formules figure 1 atome de carbone que l'on doit considérer comme diatomique, parce qu'il ne manifeste que deux atomicités. A. W.

[2] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 107 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

[3] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV, p. 422.

talline, le point de fusion et une plus grande solubilité du sel de chaux : c'est l'acide atropique. Comme l'acide cinnamique, il peut fixer deux atomes de brome, et se convertir en acide benzoïque lorsqu'on l'oxyde par l'acide chromique.

Ces analogies font prévoir la possibilité de confondre les deux acides, surtout si l'on opère sur de petites quantités, et ont engagé l'auteur à répéter les expériences synthétiques de MM. Harnitz-Harnitzky et Bertagnini. Le premier de ces chimistes assure avoir obtenu l'acide cinnamique en faisant réagir le chloracétène C^2H^3Cl sur les benzoates. M. Kraut a répété ces expériences avec un résultat négatif : au lieu d'acide cinnamique, il n'a obtenu que de l'acide benzoïque. Ayant fait réagir le chloracétène sur l'acétate d'argent, il n'a pas obtenu d'acide crotonique, mais de l'acide acétique, résultat négatif qui concorde avec le précédent.

Par contre, la synthèse de l'acide cinnamique par l'action du chlorure d'acétyle sur l'essence d'amandes amères, selon la méthode de Bertagnini, a été répétée avec plein succès. L'acide cinnamique ainsi formé a été converti en sel de chaux, qui s'est montré identique avec le cinnamate de chaux retiré du baume du Pérou.

Lorsqu'on chauffe cet acide avec une solution d'acide chromique (à 4 pour 100 de bichromate, additionné d'une quantité exacte d'acide sulfurique), il se dégage du gaz carbonique, et il se forme de l'acide benzoïque.

La potasse fondante dédouble l'acide cinnamique en acide benzoïque et en acide acétique. Cette réaction, annoncée par M. Chiozza, a été vérifiée.

Sur la décomposition de la glucose en solution alcaline par l'oxyde de cuivre; par M. A. Claus (1).

M. Reichardt avait signalé comme produits d'oxydation de la glucose sous l'influence des solutions cupro-alcalines, de la gomme et un acide $C^6H^5O^{10}$ (2). Pour contrôler cette assertion l'auteur a fait digérer de la glucose avec l'oxyde de cuivre précipité du sul-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 114 (nouvelle série, t. LXXI); juillet 1868.

(2) $C = 6$; $O = 8$.

fate, en présence de la potasse, qui a été ajoutée par petites portions. Dans ces conditions la réduction de 80 grammes de glucose s'est accomplie au bout d'une quinzaine de jours et a donné lieu à la formation d'un acide précipitable par l'acétate de plomb, et qui a offert la composition de l'acide tartronique (oxymalonique) de M. Dessaignes, $C^3H^4O^5$ (1) L'auteur admet que cet acide n'est pas le seul produit de cette oxydation qui donne lieu à la formation d'autres corps, parmi lesquels il signale l'acide formique, l'acide oxalique et peut-être l'acide acétique.

Expériences avec le gaz phosgène et l'éther chloroxycarbonique; par MM. Th. Wilm et G. Wischin (2).

Les auteurs décrivent dans cette Note de nombreuses expériences concernant l'action de l'éther chloroxycarbonique, sur divers éthers (formiate, acétate, succinate d'éthyle), sur des hydrogènes carbonés (hydrure d'amyle, benzine, naphtaline), sur le cyanure de potassium, sur les chlorures, bromures ou iodures de radicaux organiques, en présence du sodium. Toutes ces expériences ont donné des résultats négatifs. En faisant réagir le gaz chloroxycarbonique sur le phénol en présence du sodium ils ont obtenu de l'éther salicylique. La réaction est énergique et donne lieu à un dégagement de chaleur. La masse qui en résulte étant soumise à l'ébullition avec de la potasse concentrée, il se forme du salicylate de potasse, dont l'acide chlorhydrique sépare de l'acide salicylique.

La réaction de l'éther chloroxycarbonique sur l'urée a conduit à la synthèse de l'éther allophanique. Lorsqu'on chauffe équivalents égaux d'urée et de gaz chloroxycarbonique dans un ballon à réfrigérant ascendant, il se dégage du gaz chlorhydrique et il se forme une masse cristalline d'éther allophanique. Purifié par cristallisation dans l'eau, il présente la composition et toutes les propriétés de la combinaison découverte par MM. Liebig et Wöhler. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

---

(1) $C = 12$; $O = 16$.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLVII, p. 150 (nouvelle série, t. LXXI); août 1868.

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + Cl[C^2O^2]C^4H^5O^2 = HCl + Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2O^2.C^4H^5O^2).H\\H^2\end{matrix}\right.$$ [1]

Urée. — Éther allophanique.

---

[1] C = 6, H = 1, O = 8. — Dans la notation atomique cette équation prend la forme suivante :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + CO\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right. = HCl + Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\(CO.OC^2H^5)'H\\H^2\end{matrix}\right.$$

Éther allophanique.

Nous tenons pour bonne cette formule, que MM. Wilm et Wischin attribuent à l'éther allophanique. Tel n'est point l'avis de M. Kolbe, qui s'exprime ainsi dans une Note ajoutée au Mémoire des auteurs : « Je ne considère pas comme exacte l'opinion exprimée sur la constitution de l'éther allophanique. Ce corps n'est pas une urée ; c'est de l'éther carbamique (uréthane) qui renfermerait, à la place de l'amide, de l'urée moins 1 atome d'hydrogène. Les formules suivantes expriment cette manière de voir :

Éther carbamique ...... $H^2Az[C^2O^2]O.C^4H^5O$

Éther allophanique..... $\left.\begin{matrix}(C^2O^2)H^2Az\\H\end{matrix}\right\}Az[C^2O^2]O.C^4H^5O$

M. Kolbe adopte, sans s'en douter, la même formule que MM. Wilm et Wischin. Dans cette dernière, le groupe $(C^2O^2.C^4H^5O^2)$ substitué à 1 atome d'hydrogène de l'urée représente de l'éther carbamique moins AzH^2. Dans la formule de M. Kolbe, le terme $\left.\begin{matrix}C^2O^2H^2Az\\H\end{matrix}\right\}Az$ représente de l'urée moins 1 atome d'hydrogène qui est remplacé par $(C^2O^2)O.C^4H^5O$, c'est-à-dire par de l'éther carbamique moins AzH^2.

L'identité des deux opinions exprimées sur la constitution de l'éther allophanique apparaîtra clairement par la comparaison des formules suivantes, écrites dans la notation atomique :

$$CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Éther carbamique. — Urée.

$$CO\left\{\begin{matrix}(Az^2CO.H^3)'\\OC^2H^5\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\(CO.OC^2H^5)H\\H^2\end{matrix}\right.$$

Éther allophanique. (Formule de M. Kolbe.) — Éther allophanique. (Formule de MM. Wilm et Wischin.)

Les deux formules de l'éther allophanique, dérivées l'une de l'éther carbamique, l'autre de l'urée, sont évidemment les mêmes : elles sont simplement retournées, et la différence qu'elles présentent n'existe que sur le papier.

A. W.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,
Maître de conférences à l'École Normale.

I. — CHALEUR.

1. Conductibilité des cristaux à un axe pour la chaleur; par M. V. de Lang [1].

Ce travail fait suite à ceux de Senarmont [2] : exécuté par la même méthode, il fournit des résultats analogues. Senarmont avait étudié 10 cristaux à un axe et Matteucci 1; M. de Lang vient d'en observer 15, ce qui porte à 26 le nombre total des cristaux à un axe dont la conductibilité a été expérimentée. Sur ce nombre, 24 sont transparents, et on peut comparer leurs caractères optiques et thermiques. On sait que l'onde extraordinaire est dans ces cristaux un ellipsoïde de révolution autour de l'axe, et que cet ellipsoïde est tantôt *allongé*, tantôt *aplati*: d'où la distinction des cristaux en deux classes, *positifs* ou *négatifs*. On peut concevoir de même une onde calorifique formée par tous les points où la chaleur arrive en même temps, et c'est encore un ellipsoïde de révolution autour de l'axe. Il est naturel d'appeler *thermopositifs* les cristaux dans lesquels cet ellipsoïde est *allongé*, et *thermonégatifs* ceux dans lesquels il est *aplati*. Les cristaux auront ainsi un signe par rapport à la chaleur comme par rapport à la lumière. Ce signe est en général le même, 17 fois sur 24; mais il est quelquefois différent, et notamment pour le spath, le béryl et le corindon.

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 29-43.
[2] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI et XXII.

2. Développement de chaleur dans l'explosion des larmes bataviques; par M. L. Dufour, de Lausanne (1).

L'explosion des larmes bataviques est accompagnée d'un développement de force vive considérable, et il semble que cette production de force vive doit avoir pour conséquence une destruction de chaleur. Mais d'autre part tout nous porte à croire que, dans ces larmes, le verre est à un état de tension extrême, qui disparaît lorsqu'elles se brisent; il doit s'y produire le même phénomène que dans un fil tendu qu'on laisse revenir à sa longueur primitive, et ce phénomène est toujours un échauffement. Ainsi la théorie ne peut rien nous apprendre d'avance sur le changement de température des larmes bataviques qui font explosion : c'est à l'expérience à prononcer. Or elle indique un échauffement peu considérable, mais certain, que M. Dufour a constaté par trois méthodes différentes.

La première méthode consiste à observer avec une pile thermo-électrique la température de la larme et celle de la poussière qui en provient.

On peut aussi mesurer l'échauffement produit par l'explosion de la larme au sein d'une masse liquide. Mais cette méthode présente une difficulté connue depuis longtemps, c'est que l'explosion donne lieu à des projections violentes qui la plupart du temps brisent le flacon, même quand il est ouvert.

L'auteur s'est arrêté à une troisième méthode : il a fait détoner la larme dans un cornet en carton qui aboutissait à un dé en laiton mince contenant de l'essence de térébenthine et destiné à recevoir la poussière de verre immédiatement après l'explosion. Il a constaté un échauffement moyen d'environ $\frac{1}{3}$ de degré.

3. Explication de l'expérience de Stewart et Tait sur l'échauffement d'un disque tournant dans le vide; par M. D.-E. Meyer (2).

Voici une question que je ne peux qu'indiquer, car elle n'est pas résolue. En 1865, MM. Stewart et Tait constatèrent qu'un

(1) *Archives de Genève*, t. XXXIV, p. 125-156.
(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 285-298.

disque tournant dans le vide s'échauffait ([1]). M. Meyer émit l'avis que cet échauffement était dû au tremblement que la rotation du disque communiquait au moteur ([2]). Les savants anglais repoussèrent cette supposition dans un second Mémoire ([3]). Aujourd'hui M. Meyer s'efforce de rendre compte par le calcul de la perte de force vive qui résulte des tremblements du disque et de l'échauffement qui lui correspond nécessairement. Mais son calcul n'est pas clair, et c'est aussi l'avis de ses contradicteurs ([4]).

4. Nouvel appareil pour la mesure des dilatations; par M. J. Müller ([5]).

Chacun connaît le pyromètre à aiguille employé dans les cours de physique pour montrer la dilatation des tiges métalliques. Dans l'appareil de M. Müller la dilatation de la tige, au lieu de faire tourner une aiguille, fait tourner un miroir et déplace par conséquent l'image réfléchie d'un point lumineux sur un écran. Cet appareil peut être utile dans un cours; mais il ne me paraît pas très-nouveau. Le principe de la réflexion est dû à M. Poggendorff et son application à la mesure des dilatations a été faite déjà par M. Edlund dans un travail que nous avons analysé au tome XIII de ces *Annales*, 4e série.

II. — Magnétisme.

5. Recherches magnétiques; par M. G. Wiedemann ([6]).

Depuis que Faraday a montré que le magnétisme était un phénomène général, on a soumis à l'action des aimants un grand nombre de corps, et non-seulement on a déterminé le sens de l'action, qui peut être attractive ou répulsive, mais encore on a essayé d'en mesurer l'intensité. Les Traités de Physique renferment les tableaux de ces déterminations; on y trouve des nom-

---

([1]) *Philosophical Magazine*, t. XXX, p. 314.
([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVII, p. 380.
([3]) *Philosophical Magazine*, t. XXXIII, p. 224.
([4]) *Philosophical Magazine*, t. XXXVII, p. 97.
([5]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 672-675.
([6]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 177-237.

bres qui expriment les rapports de l'action qu'un aimant donné exerce sur l'unité de poids des différents corps placés dans des conditions identiques. Les deux principaux tableaux de ce genre sont dus à Plücker et à M. E. Becquerel; si la concordance de leurs résultats n'est pas toujours aussi parfaite qu'on le désirerait, cela tient à la difficulté extrême que l'on éprouve à mesurer d'aussi petites forces avec une grande précision.

M. Wiedemann s'est proposé d'étendre le champ de nos connaissances sur le magnétisme des sels. Son procédé ne diffère pas essentiellement de celui qu'avaient suivi ses devanciers. Il consiste à mesurer l'attraction ou la répulsion magnétique en l'équilibrant au moyen de la torsion d'un fil métallique : c'est donc l'ancienne méthode de la balance de Coulomb. Le fil est en maillechort; il porte dans sa partie inférieure une traverse horizontale terminée par une pince dans laquelle on introduit un petit matras d'essai en verre. La boule de ce matras qui contient le sel en dissolution se trouve à la hauteur du pôle arrondi d'un gros électro-aimant horizontal. Une cage vitrée soustrait tout l'appareil à l'agitation de l'air.

Un petit miroir fixé au fil porte des divisions qu'on lit de loin avec une lunette; nous la supposerons pointée au commencement sur le zéro de ces divisions. Dès que le courant passe, le matras est attiré ou repoussé, et on voit le zéro abandonner le réticule de la lunette, mais on l'y ramène en tordant le fil par la partie supérieure en sens contraire. Si alors on supprime le courant, le fil redevient libre, et le zéro se déplace de l'autre côté du réticule d'un certain nombre de divisions qui expriment la torsion T qu'il a fallu donner au fil pour maintenir le matras dans sa position primitive.

La torsion observée T, qui équilibre la force magnétique, dépend non-seulement de la nature de la substance, mais encore du moment magnétique M de l'électro-aimant. On mesurait ce moment par la tangente de la déviation que cet électro-aimant imprimait à un petit miroir d'acier aimanté placé sur son axe à 2 mètres de distance et suspendu à un fil de cocon. La déviation de ce miroir s'observait par réflexion d'après la méthode connue.

Le magnétisme développé dans le sel doit être proportionnel

à M, et l'action de l'électro-aimant sur le sel doit être proportionnelle au produit de son magnétisme par M ou à M^2. Il en résulte que le quotient $\frac{T}{M^2}$ doit être constant, ce que l'expérience confirme pleinement : cette fraction représente le magnétisme développé dans le sel par un aimant dont le moment serait constant et égal à l'unité. En la divisant par le poids du sel, on a le *magnétisme spécifique* de la substance.

Dans un premier Mémoire publié en 1865 (¹) l'auteur a déterminé le magnétisme spécifique des sels de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse. Il a étudié dans ces sels l'influence : 1° de la concentration, 2° de la nature des dissolvants, 3° de la température, 4° de la composition du sel.

1° Pour étudier l'influence de la concentration, l'auteur a opéré sur les chlorures de fer et de manganèse dissous dans l'eau. Ces deux sels étaient attirés, la torsion était + T : le matras plein d'eau était repoussé, la torsion était — T'. Le magnétisme du sel dissous était donc $\frac{T+T'}{M^2}$; en le divisant par le poids du sel dissous dans le volume constant de la dissolution, le quotient était toujours le même. Ainsi les actions de l'eau et du sel s'ajoutent avec leurs signes, et le magnétisme du sel est proportionnel au poids de ce sel contenu dans l'unité de volume de la dissolution.

2° Il est indépendant de la nature du dissolvant.

3° Il diminue proportionnellement à la température, et pour les sels des quatre métaux magnétiques sur lesquels ont porté les expériences la diminution a été la même, de $\frac{1}{301}$ par degré.

4° La dernière étude est la plus importante. Les sels ferreux, par exemple, ont des magnétismes spécifiques très-différents, mais si on les multiplie par les équivalents de ces sels on a des produits constants. Ces produits qu'on peut appeler le *magnétisme atomique* des oxydes sont :

Pour les	sels de protoxyde de nickel.........	142
—	sels de protoxyde de cobalt.........	313
—	sels de protoxyde de fer...........	387
—	sels de protoxyde de manganèse.....	468

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, p. 1-39.

Le magnétisme atomique n'est pas le même pour les divers oxydes d'un même métal ; il est, par exemple :

Pour les sels de protoxyde de fer...........	387
Pour les sels de sesquioxyde...............	948

ou pour la même contenance en fer : 387 et 466.

Au lieu d'employer les sels en dissolution, l'auteur les a aussi étudiés à l'état sec, en les mettant dans le matras d'observation en poudre fine intimement mêlée avec de la silice calcinée : le magnétisme atomique s'est trouvé le même que dans les sels en dissolution.

Le nouveau travail de M. Wiedemann est la continuation du précédent. Il en a donné l'analyse dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 26 octobre 1868 ([1]).

1. Il commence par appliquer la méthode précédente à la détermination du magnétisme atomique des sels de didyme, de cérium et de cuivre, en dissolution, et il trouve :

Pour les sels de didyme, en moyenne.......	105
— sels de protoxyde de cérium.......	48
— sels de bioxyde de cuivre (CuO)....	49

2. Le magnétisme atomique est à peu près le même pour les sels à l'état solide quand ils contiennent de l'eau de cristallisation.

Mais à l'état anhydre il est un peu moindre, surtout pour les sels de cuivre et de nickel.

3. *Deux éléments diamagnétiques*, comme le cuivre et le brome, *peuvent en se combinant donner un composé magnétique.*

4. Lorsqu'il y a double décomposition entre deux dissolutions dont le magnétisme a été déterminé d'avance, le magnétisme après la réaction est la somme des magnétismes des sels primitifs, qui cependant n'existent plus dans le mélange. La formation d'un précipité n'altère pas cette loi. Il en faut conclure que le magnétisme des composés binaires, oxydes ou acides, est une propriété qui les caractérise et qu'ils gardent inaltérée dans toutes leurs combinaisons.

5. Le magnétisme atomique des oxydes hydratés diffère peu de

([1]) Tome LXVII, p. 834.

celui des sels. Celui des oxydes anhydres est notablement moindre.

6. Le magnétisme de l'hydrate de sesquioxyde de fer précipité croît rapidement à partir du moment de la précipitation. L'auteur attribue ce fait à l'état *colloïdal* de l'hydrate au premier moment de la précipitation. Les mêmes différences se remarquent dans l'acétate de sesquioxyde de fer : on ne les observe pas avec les dissolutions des oxydes de chrome et de nickel dans l'ammoniaque.

7. Le magnétisme des sulfates des métaux magnétiques est très-faible, excepté pour le manganèse.

8. Le magnétisme des cyanures de nickel et de cobalt disparaît presque complétement quand ils sont dissous dans le cyanure de potassium, ce qui prouve que cette dissolution n'est pas un sel double.

6. Développement du magnétisme par la traction; par M. G. Gore [1].

Un fil de fer aimanté par influence est placé dans l'axe d'une bobine communiquant avec un galvanomètre. On l'étire à l'aide d'un levier assez puissant pour l'allonger de son diamètre, qui est de 4 millimètres. La bobine est alors parcourue par un courant inverse, ce qui prouve que le magnétisme du fer a augmenté par la traction qu'on lui a fait subir.

7. Études sur le magnétisme; par M. L. Külp.

Gauss a démontré que, si l'on fait agir un aimant fixe sur une aiguille aimantée dont la direction normale est perpendiculaire à l'aimant en son milieu, le couple résultant a pour moment $\frac{Mm}{r^3}$, en appelant M et m les moments magnétiques du barreau et de l'aiguille et r la distance de leurs centres. Si donc on met deux barreaux de chaque côté de l'aiguille à des distances telles, que celle-ci reste en équilibre, les moments des deux barreaux seront entre eux comme les cubes des distances auxquelles il faut les placer pour maintenir l'aiguille au zéro. Tel est le principe de

---

[1] *Philosophical Magazine*, t. XXXVI, p. 446-447.

la méthode que M. Külp appelle méthode de compensation [1]. Mais il oublie que la formule de Gauss suppose que les aimants ont des dimensions très-petites par rapport à la distance qui les sépare, et il a le tort de l'appliquer à des barreaux quelconques. Les expériences ne peuvent donc lui donner que des approximations dont la limite est inconnue, et qui par conséquent ont peu d'intérêt scientifique.

Dans un second travail [2] l'auteur applique sa méthode à la vérification de la formule de Häcker : $F = KP^{\frac{2}{3}}$, F étant la force portante ou le poids maximum que peut porter un aimant en fer à cheval dont le poids est P; K est une constante.

Dans une troisième Note [3] il vérifie cet autre résultat bien connu, que dans les aimants composés le moment du faisceau est moindre que la somme des moments des lames qui le composent, de sorte que le magnétisme des barreaux s'affaiblit par leur réunion.

Une quatrième Note est consacrée à l'influence du groupement des barreaux [4] et une cinquième à l'influence des armatures en fer doux [5].

III. — Électricité.

8. Sur un tube qui s'illumine par le frottement; par M. H. Geissler [6].

M. Geissler a ajouté en 1867 deux nouvelles pièces [7] à la belle collection de tubes électriques qu'il livre depuis longtemps aux cabinets de physique.

Le premier de ces appareils est un tube droit qui en renferme un autre plus petit, contourné en spirale et soudé contre la paroi intérieure du premier vers son extrémité. Le vide est fait dans la spirale et dans l'extrémité du gros tube qui communique

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 317-322.
[2] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 148-151.
[3] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 151-166.
[4] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 395-410.
[5] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 410-418.
[6] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 332-335.
[7] On peut voir ces tubes chez M. Ruhmkorff.

avec elle, tandis que dans la partie restante l'intervalle entre la spirale et le tube extérieur contient de l'air. Quand on frotte ce tube, la spirale intérieure devient lumineuse, et la couleur de la lumière varie avec la nature du gaz très-raréfié qu'elle contient. On peut employer comme frottoir toutes les substances dont on se sert habituellement, soie, laine, coton, cuir recouvert d'amalgame, le papier, ou simplement la main. Il va sans dire que ces substances doivent être sèches. La peau de chat ou de lièvre convient parfaitement. Mais la plus belle lumière s'obtient avec la plaque de caoutchouc durci qui sert d'excitateur dans la machine de Holtz. On frotte séparément cette plaque de caoutchouc et le tube de verre avec la peau de chat, puis on promène le caoutchouc le long du verre. Il se produit alors une lueur continue presque aussi intense que si l'on avait fait passer dans la spirale le courant d'une petite bobine d'induction ou l'étincelle de la machine électrique. Il n'est même pas nécessaire que le caoutchouc touche le verre, il peut en être à 2 ou 3 pouces. Les tubes peuvent être de différents diamètres et munis à l'intérieur de tubes vides de forme quelconque. Après avoir fortement brillé sous l'action d'un frottement prolongé, les grands tubes donnent souvent encore pendant quelques minutes des lueurs rapides, semblables à des éclairs, dans les différentes parties de la spirale. Ce phénomène se produit mieux en hiver qu'en été, et mieux aussi en frottant le tube avec un épais morceau de laine qu'avec une peau de chat.

La disposition que nous venons de décrire est sans doute la meilleure : mais il faut remarquer que les tubes ordinaires de Geissler deviennent tous plus ou moins lumineux par le frottement.

9. Sur un nouveau tube à mercure lumineux; par M. Geissler ([1]).

L'histoire des baromètres lumineux est racontée en détail dans l'ouvrage de Deluc intitulé : *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*. Qu'on me permette de la rappeler sommairement.

Un soir de l'année 1676, l'astronome Picard, faisant transporter son baromètre, aperçut une lumière dans la chambre barométrique

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 334-335.

trique chaque fois que le mercure était en mouvement. Dès que ce phénomène singulier fut communiqué à l'Académie, chacun chercha non-seulement à le reproduire, mais encore à l'expliquer par les hypothèses souvent les plus fantastiques. On peut voir dans Deluc l'exposé et la discussion de toutes ces hypothèses, ainsi que la description des expériences imaginées pour les soutenir et pour les combattre. L'illustre mathématicien Jean Bernoulli ne dédaigna pas de s'occuper de cette question, et il indiqua les moyens de fabriquer de petits tubes contenant du mercure que l'agitation rendait lumineux; ces tubes reçurent le nom de *phosphores mercuriels*. La discussion dura plus d'un siècle, et il ne faut pas s'en plaindre, car les expériences qu'elle provoqua finirent par amener un perfectionnement de premier ordre dans la construction du baromètre. Un ouvrier allemand vint à Paris pour exploiter un procédé de son invention destiné à rendre les baromètres lumineux; lorsqu'il eut suffisamment exploité son secret, il le communiqua à Dufay, qui le fit connaître au public ([1]); ce secret consistait simplement à faire bouillir le mercure dans le tube barométrique; les baromètres ainsi préparés n'étaient pas toujours lumineux, mais ils devenaient comparables entre eux, ce qui était bien plus important.

Deluc lui-même s'est occupé de phosphores mercuriels, et il se range à l'opinion d'Hauksbée rapportée dans les *Mémoires de la Société Royale de Londres* pour 1708, et d'après laquelle la lumière des baromètres est due à l'électricité produite par le frottement du mercure dans le tube. On peut s'en convaincre en remarquant que les tubes à mercure lorsqu'ils produisent de la lumière attirent les corps légers, et par conséquent ils sont électrisés. L'expérience prouve qu'ils le sont négativement.

En remettant en vogue les anciens tubes de Jean Bernoulli, M. Geissler en a modifié la forme primitive. Les nouveaux tubes ont 2 ou 3 décimètres de longueur et renferment quelques grammes de mercure. Ils portent suivant leur axe un tube à boules, qui a la forme d'un chapelet, et qui est ouvert aux deux bouts; la partie inférieure est libre et descend à peu près au niveau du mercure;

([1]) *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1723.

la partie supérieure est évasée et vient en s'épanouissant se souder contre la paroi intérieure du gros tube vers son extrémité. Cette extrémité est terminée en pointe, et c'est par cette pointe qu'on a fait le vide dans le tube en chapelet, et par suite dans tout l'appareil. Quand on secoue le tube, et il est recommandé de le tenir la pointe en haut pour ne pas le casser, ou quand on l'incline simplement, le mercure frotte à la fois contre le tube extérieur et contre les boules du tube central qui paraissent n'avoir pas d'autre fonction, et ce frottement dégage une lueur phosphorescente. Cette lumière est la plus vive que j'aie jamais aperçue dans les tubes à mercure; elle a déjà assez d'éclat pour qu'il ne soit pas déraisonnable d'espérer qu'on pourra un jour en tirer parti, dans certaines circonstances, dans l'éclairage des mines par exemple.

M. Geissler a retrouvé dans la construction de ces tubes toutes les difficultés que ses prédécesseurs avaient déjà signalées. Certains tubes sont lumineux, tandis que d'autres construits de la même manière ne le sont pas, et il est impossible de dire pourquoi. Le degré de vide ne rend pas compte de ces différences. En général, c'est à la pression de 2 millimètres que les tubes sont le plus lumineux; mais il arrive que dans certains tubes, l'éclat augmente quand on descend au-dessous de cette pression. La seule chose qu'on puisse prévoir est la couleur de la lumière, qui dépend de la nature du gaz. L'azote est rouge, l'hydrogène jaune; l'acide carbonique, l'oxyde de carbone et l'ammoniaque ne donnent presque rien. De petites quantités de métaux étrangers dissous dans le mercure peuvent changer les résultats: l'or et l'argent n'ont pas d'influence: l'étain, le plomb, le zinc et le bismuth empêchent l'émission de la lumière. Mais les recherches de l'auteur n'ont pas été poussées assez loin pour lui permettre de distinguer les amalgames qui donnent de la lumière de ceux qui n'en donnent pas.

10. **Sur les conditions de la décharge électrique dans l'air raréfié; par M. C. Schultz** (1).

Les gaz conduisent mal l'électricité à la pression ordinaire, et mal encore lorsque la pression est trop faible; il en résulte qu'il y

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 249-260.

a un certain degré de raréfaction pour lequel la conductibilité des gaz est la plus grande possible. Ce fait me paraît avoir été établi pour la première fois par M. Morren [1], bientôt suivi de M. de la Rive [2]. C'est sous une pression voisine de 2 millimètres que l'hydrogène, le plus conducteur des gaz, offre à l'électricité le minimum de résistance, et à cette pression la résistance de la colonne gazeuse est proportionnelle à sa longueur, comme celle des conducteurs ordinaires. Elle diminue quand la section augmente, mais suivant une loi inconnue. Telle était du moins l'opinion de M. de la Rive dans son premier Mémoire, quoique dans un travail plus récent il affirme qu'à la pression du maximum de conductibilité, « les colonnes gazeuses se conduisent comme les meilleurs conducteurs, quant à l'influence de leur longueur et de leur diamètre sur l'intensité de l'électricité transmise » [3]. Il est permis de conserver des doutes sur cette loi, et on peut aussi se demander si réellement le minimum de résistance se produit à une pression caractéristique pour chaque gaz, c'est-à-dire qui ne dépende que de la nature et non des dimensions de la masse gazeuse. Les expériences de M. Schultz répondent négativement à cette question.

Ces expériences ont été faites dans le laboratoire de M. Magnus. La source électrique était une machine de Holtz; le vide était fait avec une machine pneumatique à mercure de Geissler. On n'a expérimenté que sur l'air parfaitement sec; les pressions se mesuraient avec un manomètre, et les résistances étaient appréciées avec un micromètre à étincelles de la manière suivante.

La décharge se partageait entre le tube et les boules du micromètre, dont on diminuait la distance jusqu'à ce que l'étincelle partît à la fois dans le tube et entre les boules. La distance de celles-ci dépendait de la résistance du tube, et le minimum de cette distance indiquait au moins, s'il ne le mesurait pas, le minimum de la résistance du gaz; la pression correspondante était la pression

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 735 (1862).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVI, p. 669 (1863).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 440.— *Voir* aussi le Mémoire de M. Morren, t. IV, p. 325.

limite. Quoique la méthode ne comporte pas de mesures précises, elle est suffisante pour prouver que la pression limite dépend des dimensions du tube; elle est plus grande dans les tubes capillaires que dans les tubes larges, et dans ceux-ci, elle est plus grande si les électrodes sont rapprochées que si elles sont écartées. Le tableau suivant le montre snffisamment:

Diamètre des tubes.	Distance des électrodes.	Résistance minima.	Pression limite.
mm.	mm.	mm.	mm.
15,0	50	1,13	0,9
16,0	90	0,23	0,25
0,5	90	0,68	2,5

On trouve encore dans ce Mémoire la démonstration de ce fait qui me paraît tout naturel, c'est que la non-conductibilité du vide n'est pas absolue, et que les tubes vides qui résistent au passage d'une certaine étincelle n'arrêtent pas une étincelle plus forte.

II. Sur les spectres des éclairs; par M. A. Kundt ([1]).

M. Kundt a appliqué le spectroscope à l'étude de la constitution des éclairs. Son travail repose sur la connaissance de deux grands faits, que je commencerai par rappeler sommairement.

En 1859, M. Plücker attira le premier l'attention des physiciens sur la constitution des spectres électriques des vapeurs et des gaz. Son Mémoire a été analysé dans ces *Annales* ([2]). On y voit déjà apparaître la différence caractéristique qui sépare les spectres à *bandes* sombres comme celui de l'azote, des spectres à *raies* brillantes comme celui de l'hydrogène. En 1864, MM. Plücker et Hittorff présentèrent à la Société Royale de Londres un second Mémoire sur le même sujet, qui a été également analysé dans nos *Annales* ([3]); ce Mémoire renferme l'annonce de ce fait important qu'une même substance peut donner les deux espèces de spectre suivant les conditions de la décharge. Le spectre cannelé, ou à *bandes* sombres ou ombrées, a reçu le nom de spectre de premier

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 315-326.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 497.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 505.

ordre, le spectre à *raies* brillantes est le spectre de second ordre. Les tubes ordinaires de Plücker, dans lesquels l'étincelle passe à travers des gaz très-raréfiés, donnent toujours le premier spectre avec l'azote et le second avec l'hydrogène. Mais on peut obtenir d'autres résultats sous des pressions plus fortes, en modifiant la décharge. Quand on fait passer l'étincelle d'une forte bobine dans un tube étroit contenant de l'azote à la pression de 40 à 80 millimètres, on obtient un spectre de premier ordre avec la décharge directe, et un spectre de second ordre si la décharge est modifiée par une bouteille de Leyde. Les extrémités du spectre du premier ordre ayant des caractères différents, les auteurs ont pensé qu'ils pourraient être séparés, et ils y sont parvenus en faisant passer l'étincelle dans un tube large. La décharge ordinaire donnait une lumière jaune qui au spectroscope se résolvait en un demi-spectre cannelé comprenant les rayons les moins réfrangibles, tandis que la décharge modifiée par une bouteille de Leyde donnait une lumière bleue que le prisme résolvait en un second demi-spectre cannelé comprenant les rayons les plus réfrangibles. Voilà donc un premier fait bien établi pour l'azote et pour quelques autres corps; ils peuvent fournir des spectres de deux espèces, un spectre cannelé ou de premier ordre, et un spectre rayé ou de second ordre [1]. L'air donne les mêmes effets que l'azote.

La décharge électrique peut se faire sous trois formes différentes, l'*étincelle*, l'*aigrette* et l'*auréole*. Chacun connaît les deux premières : la troisième s'observe surtout dans le vide; c'est la couche bleuâtre, en apparence immobile, qui entoure la boule négative de l'œuf électrique ou le fil négatif des tubes de Geissler. Outre ces trois formes de la décharge lumineuse, il faut encore admettre une décharge obscure dont nous n'avons pas à nous occuper ici. On a reconnu depuis longtemps que le spectre de l'étincelle est un spectre à raies brillantes ou du second ordre; les raies sont mêmes de deux espèces, les unes invariables, appartiennent à l'air, et les autres, qui varient avec la nature des électrodes, dépendent des matières transportées par la décharge. L'ai-

---

[1] On sait que le spectre de la lumière solaire n'est ni l'un ni l'autre de ces deux-là : c'est un spectre *interverti*.

grette et l'auréole au contraire donnent le demi-spectre cannelé le plus réfrangible ou le second spectre du premier ordre, ainsi que l'a constaté récemment M. Schimkow (¹). Nous l'appellerons la *spectre des aigrettes*.

Voyons maintenant comment M. A. Kundt a tiré parti de ces données de l'expérience.

Il observait les éclairs avec un spectroscope à vision directe dont la lunette avait été enlevée, afin d'obtenir un spectre moins dilaté et par conséquent plus brillant. Dans le cas des éclairs linéaires ou en zigzag (1re classe d'Arago) on ne pouvait guère observer que la lumière réfléchie par les nuages; mais les éclairs superficiels ou diffus qui illuminaient une grande partie du ciel, pouvaient être observés directement (éclairs de 2e classe). Les premiers ont toujours donné des spectres à raies brillantes, et les seconds des spectres cannelés de couleurs variables suivant la couleur du météore. Il en faut conclure que l'éclair en zigzag est une étincelle ou une décharge électrique à forte tension, tandis que les éclairs superficiels sont produits par des aigrettes ou des décharges à faible tension. Leur coloration différente proviendrait de la nature des particules matérielles entrainées par le flux électrique.

Dans nos expériences l'étincelle est accompagnée de bruit, l'aigrette est silencieuse. Ainsi s'expliqueraient les éclairs sans tonnerre, sans qu'il soit nécessaire d'admettre une distance trop grande pour que le son puisse la franchir. Les éclairs diffus peuvent aussi provenir non pas d'aigrettes proprement dites, mais d'une série de petites décharges presque simultanées, parties de différents points du nuage, et ainsi s'expliquerait le roulement du tonnerre qui les accompagne: mais ceci n'est que la reproduction de l'ancienne théorie de R. Hooke rapportée par Arago (²).

12. Sur une modification apportée à la machine électrique; par M. A. Kundt (³).

Une machine électrique est un appareil qui sépare les fluides électriques et permet de les recombiner loin du lieu de séparation,

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 508 (1867).
(²) *Œuvres d'Arago. Notices scientifiques*, t. I, p. 243.
(³) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 484-494.

M. Kundt frappé de voir que dans la machine ordinaire on perd l'un des fluides, tandis que dans celle de Holtz on les utilise tous les deux pour la production des étincelles, a imaginé de recueillir dans une machine à frottement à la fois l'électricité des coussins et celle du verre, pour les réunir ensuite à l'aide d'un excitateur. Mais cette idée n'est pas nouvelle, elle a été réalisée plusieurs fois, et notamment dans la machine de Winter, qui paraît être la plus répandue en Allemagne si on en juge par les Traités de Physique de ce pays. L'appareil de M. Kundt n'a donc pas le mérite de la nouveauté; il a en outre un faux air de machine de Holtz qui fait peine à voir. On a eu beau faire jusqu'ici; malgré toutes les tentatives pour détroner la machine de Holtz, elle reste toujours la plus parfaite des machines électriques. On lui reproche d'être trop sensible à l'humidité; mais c'est là une erreur qui ne doit plus être répétée. Une machine de Holtz posée sur une table percée d'une fente au-dessus d'un réchaud, fonctionne parfaitement bien par tous les temps.

13. Sur la mesure absolue du courant de la machine de Holtz; par M. F. Kohlrausch (¹).

Gauss nous a fourni le moyen de mesurer les forces magnétiques avec les mêmes unités qui servent à la mesure de toutes les forces en mécanique. Afin d'avoir des nombres qui ne soient ni trop grands, ni trop petits, il a pris pour unité de force celle qui serait capable de communiquer à la masse d'un milligramme une accélération d'un millimètre par seconde. Il a donné pour évaluer les forces au moyen de cette unité des méthodes qui maintenant sont adoptées partout et conduisent à ce qu'on appelle *la mesure absolue* des forces magnétiques.

Gauss et Weber ont ensuite appliqué les mêmes idées à la mesure des courants. Si un courant d'intensité I parcourt un circuit fermé plan qui embrasse une surface S, il peut être remplacé par un aimant perpendiculaire à son plan dont le moment serait égal à SI. On voit donc que les courants pourront se mesurer avec les mêmes unités que les forces magnétiques, si l'on prend pour unité de courant celui qui, parcourant la circonférence d'un

---

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 120-125.

cercle d'un millimètre carré, produirait le même effet qu'un aimant perpendiculaire à son plan dont le moment serait égal à l'unité. Les courants se trouvent ainsi mesurés comme les aimants en *grandeur absolue*.

Un courant d'intensité I qui parcourt les n tours d'un multiplicateur circulaire de rayon r, situé dans le méridien magnétique, exerce sur une petite aiguille aimantée placée à son centre une action normale à son plan et qui la dévie d'un angle α tel que

$$I = \frac{T}{\frac{2n\pi}{r}} \tang \alpha.$$

Telle est l'équation de la boussole des tangentes : la lettre T y représente la composante horizontale du magnétisme terrestre, et si on la mesure en grandeur absolue, le courant I sera aussi mesuré en grandeur absolue.

M. Kohlrausch a employé dans ses recherches une ancienne boussole (à 5635 tours) qui avait autrefois servi à des mesures faites par son père en collaboration avec M. Weber à Göttingue. Ces deux physiciens en avaient déterminé la constante ou le dénominateur de T, qui est de 262,1 ; et comme la valeur actuelle de T à Göttingue est 1,844, le courant est mesuré par la formule

$$I = 0,00704 \tang \alpha.$$

Cette boussole est à réflexion, comme tous les instruments de Weber. La déviation du rayon réfléchi étant double de celle du miroir fixé au barreau, quand on lit p divisions sur l'échelle qui est à une distance d du miroir, on a $p = d \tang 2\alpha$, ou, à cause de la petitesse de α, $p = 2d \tang \alpha$. Ici $d = 1400$ divisions, d'où

$$I = 0,00000251 . p.$$

Le barreau oscille en outre dans une boîte en cuivre qui amortit et éteint rapidement ses oscillations.

La machine de Holtz employée était à deux fenêtres, le disque tournant avait 40 centimètres de diamètre. Les conducteurs de la machine communiquaient par des cordes mouillées avec la boussole. La déviation restait constante, tant que la vitesse de la rotation ne variait pas. Voici les principaux résultats obtenus :

1° La déviation de la boussole est proportionnelle à la vitesse

de rotation du plateau : elle était d'environ 90 divisions lorsque la machine était réglée à un tour par seconde.

2° Elle paraît indépendante de l'humidité de l'air, qui cependant a une grande influence sur la longueur de l'étincelle. Mais il faut remarquer que l'état hygrométrique n'a varié que de 0,42 à 0,58.

3° Elle ne dépend pas non plus de la distance des peignes au disque tournant ; cette distance a varié de 4 à 34 millimètres sans que la déviation ait changé sensiblement. Cela est vrai au moins tant que la vitesse de rotation n'est pas trop grande.

4° La machine de Holtz s'est montrée supérieure à la machine à frottement, système Winter. Le plateau de celle-ci avait un diamètre de 60 centimètres et, quoique plus grande que la machine de Holtz, elle fournissait pour la même vitesse un courant plus faible, dans le rapport de 3 à 10.

Quoique l'on n'ait pas observé de déviations supérieures à 137, on peut admettre 150 comme maximum, ce qui correspond à une vitesse de $\frac{5}{3}$ de tour par seconde. Le courant maximum de notre machine de Holtz serait alors, d'après la formule, de 0,000376.

Weber et d'autres après lui ont déterminé avec soin ce qu'on appelle *l'équivalent électrochimique de l'eau*, c'est-à-dire le nombre de milligrammes d'eau décomposée dans une seconde par l'unité de courant : c'est à peu près $0^{mg},0093$. Il en résulte que le courant maximum de notre machine de Holtz ne peut décomposer que 3 millionièmes et demi de milligramme d'eau par seconde : il lui faudrait donc 40 heures pour produire un centimètre cube de gaz tonnant. C'est donc un courant très-faible.

On peut s'en faire encore une idée en le comparant avec celui que fournit un élément de Grove (ou de Bunsen) dont la force électromotrice rapportée à la résistance de Siemens est, en grandeur absolue, de 17,9. Cela veut dire que le courant d'un élément de Grove aurait une intensité égale à 17,9 s'il parcourait un circuit dont la résistance serait égale à celle d'une colonne de mercure d'un mètre de longueur et d'un millimètre carré de section à la température zéro. Le courant de la machine de Holtz est égal à celui que produirait un élément de Grove dans un circuit dont la résistance serait de 48000 unités Siemens.

On voit par là qu'il n'y a pas à songer à substituer jamais la machine de Holtz à la pile pour tous les effets qui sont proportionnels à l'intensité du courant. Mais il n'en sera pas de même pour les effets qui dépendent surtout de la tension, et comme machine à commotions la machine de Holtz peut être excellente.

J'ai analysé avec dètails cette Note de M. Kohlrausch parce quelle offre un bel exemple de la manière dont on doit mesurer les courants pour que les résultats soient indépendants de l'instrument de mesure et puissent être utilisés dans tous les cas. Il me semble que cette question de la mesure des courants est d'une importance extrême, et je me propose d'en faire bientôt le sujet d'un article spécial.

14. Sur le rôle des isolants dans l'électricité et sur la chaleur dégagée par la décharge d'un condensateur; par M. Th. Schwedoff ([1]).

Je ne ferai que citer ce Mémoire parce qu'il a pour objet la discussion d'une formule de Clausius, dont je ne connais pas la démonstration. J'y reviendrai plus tard s'il y a lieu.

IV. — Galvanisme.

15. Sur un cas de réactions mutuelles de machines d'induction et sur la théorie des courants électromagnétiques; par M. H. Wilde ([2]).

Les machines de Wilde ont le défaut de s'échauffer considérablement ([3]). On y a remédié de deux manières, d'abord en faisant circuler de l'eau froide à travers l'armature mobile, et ensuite en remplaçant les grandes machines par une série d'autres plus petites. La chaleur se perdant alors par une plus grande surface, l'échauffement est bien moindre, et la machine peut fonctionner pendant un temps indéfini.

M. Wilde a groupé deux petites machines de son système, et il importait de les faire tourner bien également; car, lorsque les armatures ne sont pas constamment polarisées de la même manière, les courants qu'elles fournissent se détruisent en partie. Pour ob-

---

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 418-437.
([2]) *Philosophical Magazine*, t. XXXVII, p. 54-62.
([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 173.

tenir ce synchronisme, il terminait ses armatures par des disques dont l'un portait deux trous et l'autre deux tiges qui pouvaient entrer dans ces deux trous, de manière à permettre d'embrayer à volonté. Quand les armatures embrayées étaient mises en mouvement par une seule courroie, le synchronisme était forcé, et le courant très-intense. Mais quand les armatures désembrayées étaient mises en mouvement, chacune par une courroie particulière, la rotation, d'abord très-différente, ne tardait pas à devenir synchrone, de telle sorte que l'on pouvait à chaque instant embrayer à volonté.

L'effet se produit surtout quand le circuit extérieur de la machine est ouvert, ou quand il est fermé par un conducteur de grande résistance : si la résistance interpolaire est petite, les deux machines ne se règlent plus mutuellement. Cet effet a lieu aussi bien avec les courants alternés qu'avec les courants redressés. Il est dû sans doute à la réaction magnétique des faces des armatures qui sont en regard.

L'auteur termine sa Note par des remarques intéressantes sur la théorie des courants électromagnétiques. Suivant lui, cette théorie n'est pas faite, et il est impossible d'appliquer à ces courants les formules d'Ohm. Je suis d'accord avec lui sur ce point, mais je ne puis admettre que ce soit une conséquence de cette théorie que la résistance intérieure d'un électromoteur doive être supérieure à celle du circuit interpolaire. Un élément de Bunzen, dont la résistance est égale à 4 ou 5 mètres d'un fil de cuivre d'un millimètre, ne pourrait donc donner de courant dans un fil de longueur plus grande : la résistance d'une pile télégraphique devrait donc toujours être supérieure à celle de la ligne, etc. Personne n'admettra ces conclusions que l'expérience contredit tous les jours, et qui, loin d'être une conséquence de la théorie d'Ohm, me paraissent en opposition manifeste avec l'idée de la force électromotrice. Il n'en est pas moins vrai que les observations de M. Wilde sont curieuses et ne peuvent être passées sous silence.

Le courant de ses machines fond 38 centimètres d'un fil de fer de $\frac{9}{10}$ de millimètre de diamètre; il décompose l'eau acidulée dans 16 voltamètres disposés en série. La résistance extérieure est alors égale à plus de cent fois celle de l'électromoteur.

16. Observations relatives à l'influence de la température sur l'électrolyse; par M. E. Warburg ([1]).

Quand on électrolyse de l'acide sulfurique, on obtient au pôle négatif du soufre, si l'acide est concentré, et de l'hydrogène, s'il est étendu. Ce phénomène dépend de la température de l'acide et de la nature de l'électrode.

Pour étudier l'influence de la température, on faisait passer le courant en même temps dans deux voltamètres dont l'un était chauffé, tandis que l'autre était froid; l'électrode négative seule était recouverte d'une cloche qui permettait de comparer les volumes d'hydrogène dégagé dans les deux cas. Le liquide froid était de l'eau acidulée. Le liquide chauffé était un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique du commerce et de 2 volumes d'eau. A mesure que la température s'élevait, on a vu le volume de l'hydrogène, qui d'abord était normal, diminuer en même temps qu'un dépôt de soufre se formait; à une température suffisamment élevée, tout l'hydrogène avait disparu, et on ne voyait plus que du soufre à l'électrode négative.

Cette température limite était de 140 degrés avec une électrode en platine poli, et seulement de 90 degrés si le platine était platiné. On voit combien était grande l'influence de la nature de l'électrode.

La température limite s'élève si la surface de l'électrode négative diminue; elle s'abaisse si le courant s'affaiblit.

Le soufre obtenu dans cette réaction rend la liqueur laiteuse, mais elle s'éclaircit tout à coup à 180 degrés, température qui correspond à la transformation du soufre insoluble en soufre soluble.

On obtient des résultats analogues avec les dissolutions métalliques qui, à froid, donnent au pôle négatif le métal et l'hydrogène et qui, à chaud, ne donnent plus qu'un dépôt métallique sans dégagement d'hydrogène.

17. Sur un chronoscope électrique à diapason; par M. W. Beetz ([2]).

L'emploi du diapason dans les chronoscopes électriques n'est

([1]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 114-120. — Travail exécuté dans le laboratoire de M. Magnus à Berlin.

([2]) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 126-135.

pas nouveau : on en peut voir un magnifique exemple dans les expériences de M. Regnault sur la vitesse du son. Le principe de ces appareils est fort simple. Un diapason vibrant décrit une sinusoïde sur une bande de papier entraînée perpendiculairement à la direction des vibrations. A côté de cette sinusoïde viennent se marquer, par des traces quelconques, le commencement et la fin d'un phénomène. Dans l'appareil de M. Beetz, ces traces étaient produites par des étincelles d'une bouteille de Leyde dont le circuit était fermé, par exemple, au commencement et à la fin de la chute libre d'un corps. Le nombre de vibrations comprises entre les deux traces donnait la durée de la chute. L'auteur affirme que cette durée observée ne différait de la durée théorique que de $\frac{1}{625}$ de seconde pour une chute moindre que 1 mètre.

18. Sur la pile au chlorure d'argent.

Les *Comptes rendus* du 19 octobre 1868 [1] contiennent la description d'une pile constante présentée par MM. Warren de la Rue et Müller, dans laquelle l'élément positif est le zinc, l'élément négatif un fil d'argent emprisonné dans un lingot de chlorure d'argent, et le liquide conducteur une dissolution de sel marin. Les inventeurs annoncent qu'une pile semblable de 200 éléments a été construite par eux au mois de février.

Les *Comptes rendus* du 23 novembre 1868 [2] contiennent une réclamation du Dr Pincus, qui s'appuie sur un article de Poggendorff [3] pour réclamer l'invention de cette pile, qu'il annonce avoir été construite par lui au mois de juin. Cette date assure la priorité à MM. Waren de la Rue et Müller.

19. Usage du pont de Wheatstone pour la détermination de la force électromotrice, de la polarisation et de la résistance des piles; par M. A. Paalzow [4].

Cette Note me forcerait à remonter à l'exposé des méthodes employées pour déterminer les constantes de la pile. Je consacrerai prochainement un article spécial à cette importante question.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 794.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 1076.
(3) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 167-174.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 326-330.

V. — Optique.

20. Sur une nouvelle série de réactions chimiques produites par la lumière; par M. J. Tyndall (1).

M. Tyndall rend compte dans cette Note des phénomènes qu'il a observés en faisant passer un faisceau de lumière électrique à travers un gros tube en verre, de 3 pieds de long sur 3 pouces de diamètre, dans lequel il introduisait diverses vapeurs. L'action de la lumière sur ces vapeurs a en général pour résultat définitif la formation d'un nuage dont la forme et la couleur dépendent de la nature de la vapeur, et qui est particulièrement remarquable avec l'acide iodhydrique hydraté. La décomposition du nitrite d'amyle lorsqu'on l'introduit en petite quantité dans le tube produit un précipité dont les particules sont invisibles à la loupe, et qui colore le tube en bleu analogue au bleu céleste.

21. Sur la couleur du ciel, la polarisation de l'atmosphère et la polarisation de la lumière par les substances nuageuses en général; par M. J. Tyndall (2).

Cette Note fait suite à la précédente. Elle contient la relation d'expériences faites de la même manière, mais étudiées à un autre point de vue.

Dans tous les cas où les vapeurs employées, quelle que soit leur nature, sont suffisamment atténuées, l'action commence par la formation d'un *nuage bleu*, qui est complétement invisible à la lumière du jour, et qui ne peut être vu que lorsque tout ce qui l'entoure est dans l'obscurité et que lui seul est éclairé par un puissant faisceau de lumière. Ce nuage bleu diffère sous plusieurs rapports importants des nuages ordinaires les plus délicats, et l'on pourrait dire avec quelque justesse qu'il tient un rang intermédiaire entre ces derniers et la véritable vapeur transparente.

Quand la vapeur est plus abondante, le nuage bleu passe rapidement à l'état de nuage ordinaire qui alors est visible à la lumière du jour.

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 108. — *Archives de Genève*, t. XXXIII, p. 317-336.

(2) *Proceedings* du 16 décembre 1868. — *Archives de Genève*, t. XXXIV, p. 156-172.

Les meilleurs résultats s'obtiennent avec la benzine, le sulfure de carbone, le nitrite d'amyle, le nitrite de butyle, l'iodure d'amyle, l'iodure d'isopropyle, etc. L'auteur rapporte comme type d'expériences celle qu'il a faite en introduisant dans son tube de l'air mélangé de nitrite de butyle sous la pression de $\frac{1}{10}$ de pouce, puis en y ajoutant de l'air qui avait traversé l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la tension fût de 3 pouces ou de 76 millimètres. Le nuage bleu se forma lentement et persista assez longtemps pour se prêter aux observations, il fut ensuite remplacé par un nuage plus épais et plus blanc. Ces deux nuages polarisaient la lumière, mais d'une manière très-différente.

Polarisation de la lumière par le nuage bleu. **— La lumière émise par le nuage bleu perpendiculairement à sa longueur est** ***complétement*** **polarisée dans l'expérience précédente. On le reconnaît en regardant le tube normalement à travers un Nicol; la lumière est complétement éteinte lorsque la petite diagonale du Nicol est parallèle à l'axe du tube, et par conséquent la lumière émise par le nuage bleu est polarisée dans un plan passant par l'axe du tube, ou, ce qui revient au même, le plan de vibration est perpendiculaire à cet axe. Ce résultat est le même quelle que soit la nature de la vapeur.**

C'est un phénomène du même genre que nous présente l'atmosphère lorsqu'elle est pure; elle nous envoie une lumière bleue qui est polarisée dans un plan passant par le soleil, et l'angle de polarisation maximum est de 90 degrés, c'est-à-dire que la polarisation est la plus grande possible dans une direction perpendiculaire aux rayons solaires. La difficulté est de concilier cette loi avec celle de Brewster d'après laquelle l'indice de réfraction est égal à la tangente de l'angle de polarisation. Comme ici cet angle est de 45 degrés il faudrait que la réflexion qui produit une polarisation complète se fît *dans l'air sur l'air*, et cela a conduit plusieurs savants éminents et entre autres Brewster lui-même à l'idée d'une réflexion moléculaire. Mais dans le nuage bleu de M. Tyndall l'angle de polarisation ne varie pas avec la nature de la substance; il faut en conclure que la loi de Brewster ne s'applique pas à la matière dans cette condition et il reste à expliquer ce fait par la théorie des ondulations.

Quand on étudie la polarisation du ciel on reconnaît que non-

seulement la direction du maximum est à angle droit sur les rayons solaires, mais encore qu'à certaines distances angulaires du soleil, probablement variables, il existe des *points neutres*, ou sans polarisation, des deux côtés desquels les plans de polarisation atmosphérique sont à angle droit l'un sur l'autre. On observait la même chose sur le faisceau de rayons parallèles employé dans les expériences précédentes et qui traçait sa route à travers l'air poussiéreux du laboratoire. Cet air présentait quoique avec une moindre vivacité tous les effets de polarisation obtenus avec le nuage naissant. La polarisation de la lumière émise latéralement était maximum dans la direction perpendiculaire, et dans les directions obliques elle diminuait jusque sous un certain angle après lequel son plan de polarisation tournait de 90 degrés. On le constatait en regardant le faisceau avec un Nicol additionné d'une lame de gypse dont les couleurs étaient complémentaires de chaque côté du point neutre.

Quand l'air était assez pur pour que l'on ne pût distinguer aucune matière en suspension, il n'exerçait plus aucune action sensible sur la lumière, et se comportait comme le vide.

Polarisation de la lumière par les nuages ordinaires. — Quand le nuage devient assez dense pour être visible à la lumière du jour, ses propriétés optiques changent. La direction du maximum de polarisation est plus ou moins oblique sur les rayons incidents et la position des points neutres varie avec la nature de la substance nuageuse. L'auteur le prouve par plusieurs observations faites soit avec son tube soit sur des nuages de fumée produits sans aucune précaution dans les appartements. M. Govi avait déjà fait des observations analogues sur la fumée.

22. **Production artificielle d'un spectre avec une raie de Fraunhofer; par M. A. Wüllner** (1).

Les tubes de Plücker se composent, comme on sait, de deux boules portant les électrodes et réunies par un tube capillaire. La décharge électrique se diffuse dans les boules et se concentre dans le tube capillaire en un trait de feu que l'on regarde au spectroscope. Quand on fait passer à travers ces tubes les étincelles

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 174-176.

d'une machine de Holtz modifiées par l'addition d'une bouteille de Leyde d'environ un pied carré d'armature interne, on observe les phénomènes suivants.

Si les étincelles sont petites on voit d'abord le spectre ordinaire du gaz que contient le tube, comme avec la bobine d'induction. En augmentant la longueur des étincelles on fait apparaître la ligne du sodium, qui peut devenir extrêmement brillante. Puis avec des étincelles un peu plus longues encore on obtient le spectre du calcium avec un éclat et une netteté supérieurs à ce qu'on peut obtenir par d'autres procédés. A partir de ce moment si on continue à augmenter la distance explosive, le phénomène change, le trait de feu dans le tube est toujours extrêmement brillant quand on le regarde à l'œil nu, mais quand on l'observe au spectroscope la ligne brillante du sodium est remplacée par une ligne noire, c'est-à-dire que le spectre du sodium est *interverti*.

Cette curieuse expérience s'explique facilement. Au commencement la décharge électrique n'échauffait que le gaz et respectait le verre. Quand elle est devenue plus forte, elle a arraché des particules de verre, dont l'intérieur est en effet corrodé; la soude a été d'abord volatilisée, et la raie jaune a apparu; puis la chaux a subi à son tour l'échauffement électrique, et le spectre du calcium s'est montré. Et enfin les vapeurs de sodium sont devenues tellement abondantes, que le sodium incandescent vu à travers ces vapeurs n'a plus donné qu'un spectre interverti. Si on avait pu aller plus loin on aurait interverti également le spectre du calcium.

L'expérience de Wullner doit être rapprochée de celle que l'on fait depuis longtemps en France dans les cours de physique, et qui consiste à projeter le spectre de l'arc voltaïque produit entre une pointe de charbon et un petit creuset de charbon contenant un globule de métal. Quand ce métal est du sodium on voit apparaître sur le tableau une bande noire à la place de la raie D: c'est le spectre du sodium interverti par les vapeurs qui entourent le noyau incandescent. Quand ce noyau a disparu, le sodium qui imprègne les charbons donne la raie brillante caractéristique de ce métal.

Voir à la fin l'*appendice*, page 508.

23. **Sur les spectres de quelques gaz dans les tubes de Plücker; par M. A. Wüllner** (¹).

Je désigne sous le nom de *tubes de Plücker*, les tubes vides spécialement déstinés à l'analyse spectrale, et qui se composent essentiellement d'une partie capillaire terminée par des renflements portant les électrodes entre lesquelles on fait passer la décharge électrique. Cette dénomination a le double avantage de désigner nettement ces appareils et de rendre hommage au savant qui le premier nous a fait connaître la constitution des spectres gazeux. M. Wüllner me parait avoir ajouté plusieurs faits importants aux expériences de l'illustre physicien de Bonn.

I. *Hydrogène*.

Spectre ordinaire, ou des quatre raies. — Avec une petite bobine d'induction l'hydrogène donne, comme on sait, un spectre du second ordre, c'est-à-dire à raies brillantes. Plücker en a mesuré trois qu'il a désignées par les lettres α, β, γ. La première est dans le rouge et coïncide avec la raie C de Fraunhofer, la deuxième est bleue-verdâtre et coïncide avec la raie F, enfin la dernière est bleue-violacée et voisine de la raie G. Il y a en outre une quatrième raie δ qui est violette et très-faible, et dont à cause de cela la place n'a pas été déterminée exactement.

Deuxième spectre, ou moyen. — Outre ces quatre raies, certains tubes présentent encore un champ de peu d'éclat traversé par des lignes sombres et qui s'étend de part et d'autre de la place de la raie D. Avec un grossissement de douze fois et un prisme très-réfringent, ce champ lumineux se résout en une quinzaine de raies alternativement brillantes et sombres. Ce phénomène n'est pas également apparent dans tous les tubes; Plücker l'attribua d'abord à des traces d'air.

Il changea plus tard d'avis, et dans le second travail qu'il fit avec M. Hittorf et qui eut pour résultat l'établissement des deux ordres de spectres dans plusieurs substances, il n'hésita pas à reconnaître ce spectre moyen de l'hydrogène comme caractérisant la lumière donnée par ce gaz à une basse température. Quand la décharge électrique traverse un tube large contenant de l'hydrogène sous une pression comprise entre 5 et 10 millimètres, on aperçoit

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 497-527.

dans l'axe du tube une lumière blanc-bleuâtre que le spectroscope résout en un spectre contenant un très-grand nombre de raies brillantes surtout entre le rouge et le jaune. La raie β seule s'y fait reconnaître quoique plus faible que plusieurs autres; mais ni α ni γ n'apparaissent. Avec une bouteille de Leyde toutes les raies augmentent d'éclat, β devient très-brillant, α encore très-belle et γ plus faible.

Troisième spectre, cannelé. — M. Wüllner a été assez heureux pour produire un troisième et même encore un quatrième spectre de l'hydrogène.

Dans ses recherches sur les indices de réfraction, il vit un jour un tube à hydrogène qui lui servait de repère depuis longtemps, changer tout à coup d'aspect. La lumière rose était devenue blanche, le spectre avait changé, il était devenu continu et cannelé surtout dans le vert. Il crut avoir devant les yeux le spectre de l'azote, et sa première idée fut qu'il était rentré de l'air dans le tube. Mais d'une part il lui suffit d'un examen plus attentif pour se convaincre que le spectre n'était pas le même que celui de l'azote, et d'autre part l'introduction d'une bouteille de Leyde dans le circuit fit reparaître immédiatement le spectre primitif.

Dans une collection de tubes à hydrogène fournis par M. Geissler, il s'en est trouvé un à électrodes en platine, qui donnait naturellement le spectre cannelé.

Ce même spectre s'obtient facilement avec la machine de Holtz, quand on enlève le condensateur. Mais quand on rétablit le condensateur, le spectre discontinu à raies brillantes reparaît.

Enfin on le retrouve encore avec la bobine d'induction, après une décharge prolongée pendant un quart d'heure à peu près.

Ainsi plus de doute, l'hydrogène donne un spectre cannelé comme l'azote, et comme Plücker admet qu'il correspond à une décharge à basse température dans l'azote, il est naturel d'admettre qu'il en est de même pour l'hydrogène. MM. Wüllner et Bettendorff ont cherché à s'en assurer par les expériences suivantes.

Ayant introduit dans un tube de l'hydrogène pur et sec, ils y ont fait le vide progressivement à l'aide d'une pompe à mercure de Sprengel (1), et ils y ont fait passer le courant d'une petite bobine

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 564. — Cette pompe est fondée le principe de la trompe, comme celle de M. Lallemand.

d'induction. Les électrodes en aluminium étaient à 14 centimètres l'une de l'autre.

A 135 millimètres de pression, l'étincelle commença à passer, elle était blanche, mais trop pâle pour être observée au spectroscope.

A 100 millimètres la lumière est blanc-bleuâtre et rougit par moments. Elle donne un spectre continu sur lequel se détachent les raies brillantes α et β dès que l'étincelle devient rose.

A 70 millimètres l'étincelle est d'un rose pâle, le spectre est continu, mais il est traversé par plusieurs raies brillantes, outre les raies α, β, γ, et par des bandes ombrées ou des cannelures dans le voisinage de la raie D.

Le phénomène ne change pas de caractère et ne fait qu'augmenter d'éclat jusqu'à ce que la pression tombe à 30 millimètres.

Au-dessous de 30 millimètres le spectre s'affaiblit et les raies brillantes ressortent de plus en plus. Vers 2 millimètres de pression, le spectre est réduit aux quatre raies brillantes de Plücker.

De ces expériences les auteurs concluent que le spectre continu ou cannelé est le spectre des températures basses; car il apparaît quand la pression est forte, et alors le courant est affaibli par la résistance que lui offre le tube, et le gaz s'échauffe moins parce qu'il a plus de masse.

On doit se demander comment il se fait que dans les tubes de Geissler, où l'hydrogène est à la pression de 5 à 10 millimètres, on aperçoive quelquefois le spectre continu. Mais lorsque ce spectre est apparu à M. Wüllner pour la première fois, l'étincelle avait passé longtemps, les électrodes paraissaient fondues à la surface, et elles étaient recourbées et déformées, et il a pu en résulter un affaiblissement dans le courant. On obtient le même effet en introduisant dans le tube du soufre ou du phosphore qui vient se déposer sur les fils et s'oppose au passage de l'électricité. Le spectre cannelé apparaît alors; mais si on chauffe le tube on obtient le spectre du soufre ou du phosphore.

Le second spectre observé par Plücker n'est probablement que la partie jaune du spectre cannelé.

Quatrième spectre, spectre des six groupes. — Lorsque, dans les expériences précédentes, on diminue de plus en plus la pression

de l'hydrogène, au-dessous d'un millimètre, on voit reparaître le spectre continu surtout dans le vert. Par suite de l'affaiblissement du reste du spectre, la partie verte prend de plus en plus d'éclat; bientôt elle se décompose en six bandes claires ombrées, six cannelures; puis à un certain moment la lumière devient tout à coup d'un vert magnifique, comme la flamme de thallium, la raie α est à peine visible, le rouge a complétement disparu, et dans le vert se détachent six groupes de lignes brillantes sur un fond presque tout à fait sombre. M. Wüllner a mesuré avec soin les déviations de ces six groupes, qui sont composés chacun de plusieurs lignes, et qui s'étendent jusqu'à la raie β. Quelques autres lignes moins remarquables apparaissent entre β et γ.

On obtient invariablement ce spectre quand on a poussé la raréfaction autant qu'on peut le faire avec la pompe à mercure de Sprengel. La résistance du gaz est alors très-grande, car l'électrode positive rougit, se courbe, et semble formée par la réunion de globules métalliques fondus. Cette déformation oppose au courant un obstacle tel, que l'étincelle, au lieu de partir de l'extrémité du fil d'aluminium, saute par-dessus ce fil pour rejoindre le fil de platine auquel il est soudé et qui n'a pas été fondu.

Lorsqu'on ne peut pas atteindre un degré de vide suffisant, on peut forcer la production du spectre des six groupes, en modifiant la décharge, soit de la bobine, soit de la machine de Holtz, au moyen d'une bouteille de Leyde.

M. Wüllner a bien prévu les objections qu'on pouvait faire contre la découverte de ses deux nouveaux spectres : il s'est assuré qu'ils appartenaient bien à l'hydrogène seul et qu'on ne pouvait les attribuer à aucune des substances qui pouvaient se trouver accidentellement dans ses tubes. L'aluminium des électrodes peut bien, il est vrai, fournir deux ordres de spectres, mais ces spectres étudiés à part ne peuvent être confondus avec ceux de l'hydrogène.

II. *Oxygène.*

Premier spectre, spectre du second ordre. — Suivant Plücker, l'oxygène ne donne qu'un spectre de second ordre, c'est-à-dire à raies brillantes. Mais en étudiant ce gaz par le procédé qui lui avait servi pour l'hydrogène, M. Wüllner a vu se produire des effets analogues aux précédents.

L'oxygène est plus résistant que l'hydrogène : l'étincelle ne commence à passer qu'à la pression de 46 millimètres, la lumière est blanchâtre, mais trop faible pour l'analyse spectrale.

A 28 millimètres, l'observation devient possible : la lumière est encore blanchâtre. Le spectre se compose de six raies, l'une dans le rouge, la raie Oα de Plücker, qui est caractéristique pour l'oxygène, puis deux vertes, deux bleues et une violette. Après des décharges prolongées, on reconnaît aussi la seconde raie rouge de Plücker.

A 25 millimètres, la lumière est encore blanchâtre, trois raies pâles viennent s'ajouter aux précédentes dans le vert.

A 18 ou 20 millimètres, la lumière tourne au violet, la clarté augmente, six nouvelles raies pâles apparaissent, deux orangées, deux jaunes, une bleue et une violette.

A 6 millimètres, de nouvelles raies se forment encore ; mais en même temps le champ du spectre total s'illumine partiellement.

Deuxième spectre, spectre du premier ordre. — Les raies brillantes persistent d'abord, mais quand la pression n'est plus que d'une fraction de millimètre, le phénomène se transforme en un spectre de premier ordre composé de plusieurs parties ombrées ; l'étincelle a pris une teinte verte.

Troisième spectre, spectre des cinq groupes. — En continuant à pomper jusqu'à ce que la pression ne puisse plus être mesurée, le caractère de la lumière change tout à coup, elle devient bleu-verdâtre, et le spectre continu fait place à cinq groupes de raies brillantes qui se détachent sur un fond sombre dans le vert et le bleu. Ce spectre se produit plus facilement quand on intercale une bouteille de Leyde dans le circuit de la bobine.

La machine de Holtz est ce qu'il y a de mieux pour étudier les deux nouveaux spectres. La décharge simple de cette machine donne le spectre continu, sans raies brillantes ; la décharge modifiée par la bouteille de Leyde donne le spectre des cinq groupes, ce qui prouve qu'il correspond à la température la plus élevée. L'auteur décrit avec soin les spectres produits de cette manière.

III. *Azote.*

Le spectre de l'azote s'observe dans les tubes pleins d'air sec ;

Plücker avait déjà remarqué que ces tubes ne donnaient pas traces des raies de l'oxygène.

L'étincelle commence à passer à 74 millimètres, mais elle est intermittente; à 64 millimètres, elle est continue, mais trop faible; à 46 millimètres, elle devient assez brillante pour se prêter à l'analyse spectrale : le violet seul est bien apparent.

A partir de là, le spectre se développe, et il est complet sous la pression de 18 millimètres; son éclat augmente jusqu'à 5 millimètres de pression, et il reste au maximum jusqu'à la pression de 1 millimètre. On a alors le beau spectre cannelé décrit par Plücker.

Quand on diminue la pression jusqu'à ce qu'elle soit à peine mesurable, l'éclat du spectre diminue, les parties sombres disparaissent, les parties brillantes restent visibles, le spectre se rapproche, pour ainsi dire, du second ordre sans pouvoir y atteindre, car jamais les lignes brillantes n'apparaissent, soit avec la bobine, soit avec la machine de Holtz.

Mais quand on modifie la décharge par une bouteille de Leyde, ce spectre du second ordre apparaît aussitôt, comme l'a indiqué Plücker.

Il y a donc une différence essentielle entre les spectres de l'azote et ceux de l'hydrogène ou de l'oxygène. Ceux-ci peuvent être produits par un simple changement dans la densité du gaz, tandis que pour l'azote il faut absolument une modification dans la décharge. Aussi M. Wüllner paraît-il disposé à se ranger à l'opinion de Plücker, qui admettait un état allotropique de l'azote. Mais, franchement, ce grand mot n'éclaire pas la question, et en attendant que nous ayons une explication satisfaisante de ces faits singuliers, nous n'avons qu'une chose à faire, c'est de les constater et de les enregistrer soigneusement.

24. Sur la transparence de l'air; par M. H. Wild [1].

J'ai donné, dans la précédente Revue, l'analyse d'un premier Mémoire de M. Wild sur la transparence de l'air. Celui-ci contient la relation d'expériences faites dans le laboratoire, sur le même sujet et par la même méthode. Elles conduisent à cette

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 99-114.

conclusion générale, que l'air humide est moins transparent que l'air sec, et que la plus grande cause d'opacité de l'air réside dans les poussières qu'il tient en supension. Si donc, après la pluie, l'air nous paraît si transparent, ce n'est pas parce qu'il est humide, c'est parce qu'il est débarrassé des poussières qui en troublaient la transparence, opinion déjà soutenue par M. de la Rive. Les expériences de M. Wild montrent aussi que l'air est moins transparent lorsqu'il est agité, et ce résultat est assez d'accord avec l'opinion du maréchal Vaillant qui attribue l'absorption de la lumière aux réflexions et réfractions irrégulières qu'elle subit dans l'atmosphère.

Le tableau suivant renferme les résultats obtenus par M. Wild jusqu'ici.

Pression.	Températ.	Humidité.	Qualité de l'air	Coefficient de transparence par mètre.
722	24	0,55	Air libre	0,9961
715	20	0,60	Air intérieur avec poussière	0,9952
719	10	0,00	Id. presque sans poussière	0,9972
718	14	0,99	Id. id.	0,9933
717	13	0,00	Air agité	0,9870

VI. — Actions moléculaires.

25. Sur la constitution de la flamme d'un bec Bunsen; par M. A. Poppe (1).

On se rappelle comment Savart s'était servi de la persistance des images sur la rétine pour étudier la constitution de la veine liquide. M. Magnus a simplifié son procédé, et en regardant simplement la veine à travers la fente d'un disque tournant, il a reconnu, après Savart, la constitution ondulée de la veine, qui est formée de concamérations correspondant à des pulsations périodiques à l'orifice. M. Poppe a appliqué le disque de Magnus à l'étude de la flamme d'un bec de Bunzen, et a vu qû'elle était formée, comme la veine liquide, d'une succession de ventres et de nœuds. Si l'on arrive à donner au disque tournant une vitesse convenable telle, que la durée de sa révolution soit égale à l'intervalle de deux pulsations consécutives, la véritable forme de la flamme apparaît aux yeux : la veine gazeuse est, comme la veine liquide, formée par la révolution d'une sinusoïde.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 330-331.

26. Sur les constantes de capillarité de quelques substances en fusion; par M. G. Quincke [1].

(Extrait par l'auteur, traduit par M. TOLLENS.)

L'auteur a démontré dans une communication antérieure [2] qu'il faut comparer les constantes de capillarité de différents liquides à des températures rapprochées autant que possible du point de solidification ou de fusion de ces liquides. Ces recherches ont été étendues à un grand nombre de corps simples ou composés.

On a employé les métaux précieux sous forme de fils d'un diamètre déterminé et on les a fondus dans une flamme de chalumeau à gaz d'éclairage aussi petite que possible, en les y maintenant dans une position verticale.

Le poids des gouttes tombées, exprimé en milligrammes et divisé par la périphérie du fil en millimètre, donne la constante de capillarité α de la substance.

Le verre a été examiné sous forme de fils, comme les métaux précieux.

Pour la fusion du platine et du palladium l'auteur a alimenté avec de l'oxygène le chalumeau de gaz d'éclairage.

Les résultats concernant le palladium ne sont qu'approchés, parce que ce métal s'évapore très-vite à la température élevée nécessaire pour la fusion; l'auteur d'ailleurs ne disposait que de peu de matière.

Les métaux communs, ainsi que le phosphore et le sélénium, ont été fondus dans des tubes de verre dont la partie inférieure était rétrécie et se terminait en un tube étroit vertical. Les gouttes se sont formées à la périphérie, tantôt au bord intérieur, tantôt au bord extérieur du tube.

Le phosphore et les métaux ordinaires, à l'exception de l'étain et du zinc, s'oxydaient si facilement à l'état de fusion, qu'on a fait tomber les gouttes dans une atmosphère d'acide carbonique, pour obtenir une surface métallique nette. On a recueilli les gouttes dans l'eau et celles du potassium et du sodium dans le pétrole.

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 621-647. — *Monatsbericht der Kœnigl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 28 mai 1868.

[2] *Monatsbericht der Kœnigl Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1868, 41.

Les indications obtenues pour le potassium ne méritent pas beaucoup de confiance, parce que le plus souvent la surface de la goutte se ternit et perd son aspect métallique avant que la goutte soit formée et tombée.

Le phosphore fondu reste souvent liquide à la température ordinaire et donne alors des gouttes trop grosses ou des valeurs trop grandes pour les constantes de capillarité. On pourrait expliquer par cette circonstance un résultat divergent obtenu par M. Dupré ([1]).

La constante de capillarité du brome a été déduite de l'élévation observée dans un tube de verre du diamètre de $0^{mm},28$ entouré d'un mélange réfrigérant de neige et de sel marin. Les élévations observées par l'auteur, à la température ordinaire, sont beaucoup plus petites et s'accordent parfaitement avec celles trouvées par M. Bède ([2]).

L'auteur s'est servi pour fondre les sels de fils de platine d'un diamètre connu. Ces fils ont été introduits verticalement dans une petite flamme de gaz d'éclairage ou dans le dard de la lampe des émailleurs. La température était maintenue aussi basse que possible. On a ajouté du sel jusqu'à la chute de la perle. Celle-ci était recueillie et pesée sur une feuille de platine.

Les pesées données sont la moyenne de celles faites sur des gouttes salines tombées et de celles qui ont été faites sur des gouttes retenues à peine par le fil de platine. On observe souvent que la perle saline s'élève un peu le long du fil de platine parce que celui-ci se refroidit de haut en bas et que le ménisque se dirige toujours du côté où la valeur de la constante σ de capillarité du sel fondu est plus grande.

Les substances énumérées dans la Table suivante peuvent être considérées comme chimiquement pures, à l'exception de l'or, qui contenait un peu d'argent. Quelques sels (surtout les chlorures) se sont décomposés dans la flamme du gaz d'éclairage.

On a calculé la constante de capillarité du soufre d'après les expériences de M. Frankenheim ([3]), celle de la cire d'après les

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 330 et 384.

([2]) *Mémoires couronnés et des savants étrangers de l'Académie de Belgique*, t. XXX, p. 163.

([3]) *Annales de Poggendorff*, t. LXXII, p. 193.

expériences de M. Wertheim [1]. L'auteur a déduit les nombres du mercure de ses observations sur les gouttes de mercure [2], ceux de l'eau enfin, des élévations de ce liquide dans des tubes de verre.

La Table suivante contient la constante de capillarité α et ensuite les valeurs $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$ et a (σ est la densite des liquides examinés). L'auteur a pris la densité σ, des substances solides à zéro, sauf de celles désignées par *; il a calculé ensuite la densité σ pour le point de fusion.

Par conséquent les valeurs σ sont plus ou moins inexactes, à cause de la connaissance incomplète du coefficient de dilatation, des points de fusion et des dilatations ou contractions au moment de la fusion.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 1024.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CV, p. 33.

Tableau I.

Constantes de capillarité des matières fondues.

MATIÈRES.	POINTS de fusion.	σ_0	σ	α	a^2	a
	o			mgr	mmq	mmq
1. Platine	(2000)	20,033	18,915	169,04	17,86	4,227
2. Palladium	(1950)	11,4 *	10,8	(136,4)	25,26	5,026
3. Or	1200	18,002	17,099	100,22	11,71	3,423
4. Zinc (dans CO^2)	360	7,119	6,900	87,68	25,42	5,042
5. Zinc (dans l'air)	360	7,119	6,900	82,79	24	4,899
6. Cadmium (dans CO^2)	320	8,627	8,394	70,65	16,84	4,103
7. Étain	230	7,267	7,144	59,85	16,75	4,094
8. Mercure	— 40	13,596	"	58,79	8,646	2,941
9 Plomb (dans CO^2)	330	11,266	10,952	45,66	8,339	2,887
0. Argent	1000	10,621	10,002	42,75	8,549	2,923
1. Bismuth (dans CO^2)	265	9,819	9,709	38,93	8,019	2,831
2. Potassium (dans CO^2)	58	0,865*	"	(37,09)	85,74	8,768
3. Sodium (dans CO^2)	90	0,972	"	25,75	52,97	7,278
4. Antimoine (dans CO^2)	432	6,620	6,528	24,92	7,635	2,764
5. Borax	(1000)	2,6 *	2,5	21,60	17,28	4,254
6. Carbonate de soude	(1000)	2,509*	2,45	20,96	17,11	4,136
7. Sel de phosphore	"	2,502	2,45	20,57	16,79	4,098
8. Chlorure d'argent	"	5,55 *	5,5	19,01	6,911	2,629
9. Verre	(1000)	2,452	2,380	18,09	15,21	5,899
0. Carbonate de potasse	1200	2,300	2,2	16,33	14,82	3,846
1. Chlorure de calcium	"	2,219	2,15	15,31	14,24	3,774
2. Chlorure de lithium	"	1,998*	"	12,07	12,10	3,478
3. Chlorure de sodium	"	2,092	2,04	11,63	11,40	3,377
4. Acide borique	(1300)	1,83 *	1,75	10,69	12,22	3,495
5. Azotate de potasse	339	2,059	2,04	9,954	9,759	3,124
6. Chlorure de potassium	"	1,932	1,870	9,516	10,18	3,19
7. Eau	0	1	"	8,79	17,58	4,193
8. Sélénium	217	4,3 *	4,2	7,180	3,419	1,849
9. Brome	— 21	3,187	3,25	6,328	3,895	1,973
0. Soufre*	111	2,033	1,966	4,207	4,280	2,068
1. Phosphore	43	1,986*	1,833	4,194	4,575	2,140
2. Cire*	68	0,963	"	3,40	7,061	2,657

Le résultat le plus saillant de cette Table est que les valeurs de la constante a^2 pour les métaux, et de même en partie pour les autres substances, se rangent en groupes sensiblement égaux, caractérisés par des multiples du nombre 4, 3.

Tableau XI.

I.		**II.**		**III.**		**IV.**	
$a^2 = 4,3$		$a^2 = 8,6$		$a^2 = 12,9$		$a^2 = 17,2$	
Sélénium ..	3,42	Mercure...	8,65	Or..............	12,71	Platine............	17,85
Brome . ..	3,90	Plomb	8,34	Chlorure de lithium .	12,10	Cadmium..........	16,85
Soufre....	4,28	Argent....	8,95	Chlorure de sodium.	11,40	Étain.............	16,75
Phosphore.	4,58	Bismuth...	8,02	Acide borique......	12,22	Borax	17,28
		Antimoine.	7,63			Carbonate de soude..	17,11
		Cire	7,06			Sel de phosphore...	16,79
						Verre.............	15,21
VI.		**XII.**		**XX.**		Carbonate de potasse.	14,82
$a^2 = 25,8$		$a^2 = 51,6$		$a^2 = 86$		Chlorure de calcium.	14,24
Palladium.	25,26	Sodium...	52,97	Potassium....	85,74	Eau..............	16,00
Zinc.....	25,42						

La seconde Table contient les substances de la première à l'exception du chlorure de potassium, de l'azotate de potasse et du chlorure d'argent. On pourrait peut-être ranger ceux-ci dans le groupe II, en considérant que ces sels, comme les autres chlorures, ont subi une décomposition pendant la fusion et que le carbonate formé a amené une modification de la valeur a^2, puisque c'est précisément la couche de surface, déterminant la forme des gouttes, qui est altérée la première.

Cette question cependant ne peut être résolue que par des recherches plus exactes; mais elles exigeraient des dépenses assez considérables et des appareils plus parfaits que ceux dont l'auteur dispose actuellement.

La constante de capillarité α est le poids du liquide exprimé en milligrammes, qui peut être maintenu en suspension par 1 millimètre de la ligne de contact du ménisque du liquide, elle est égale à la moitié de la constante H de Laplace.

Par conséquent, la valeur α désigne aussi la différence des forces qui agissent dans la direction des normales sur l'unité de surface d'un plan liquide et sur l'unïté de surface d'une masse sphérique du diamètre 1. On peut dire de même que la valeur α est l'expression de l'attraction que, sous une forme donnée de la surface, les particules intérieures du liquide exercent sur un volume de la couche de surface dont la base est égale à l'unité.

Si le rayon de la sphère d'action est égal pour toutes les substances, le volume V des particules liquides intérieures, qui agissent sur les particules de la surface, est le même. La force que la masse 1, répandue régulièrement sur le volume V, exerce sur la couche de surface du liquide est alors mesurée par $\frac{\alpha}{\sigma}$.

En d'autres termes, la moitié de la constante de Poisson, $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$, est l'expression de l'attraction, exercée sur une partie de la couche de surface du liquide, ayant la base 1, par la masse 1 à l'intérieur du liquide. On peut désigner cette attraction par le nom d'*attraction spécifique capillaire* ou de *cohésion spécifique*.

Il résulte des Tables que la relation des cohésions spécifiques des métaux et de beaucoup d'autres substances à l'état de fusion s'exprime approximativement par les nombres 1, 2, 3,....

Le volume des gouttes qui tombent d'un tube de 2 millimètres de périphérie étant a^2, la loi précédente peut être formulée de la manière suivante :

Si des métaux ou d'autres substances tombent à l'état fondu goutte à goutte de tuyaux dont le diamètre est le même, la relation entre les volumes des gouttes est celle des nombres 1, 2, 3,....

La justesse de cette loi n'est d'ailleurs qu'approximative comme beaucoup de lois de la physique. Mais il faut tenir compte des difficultés et des eauses d'erreur de telles observations et considérer que la vitesse de formation des gouttes n'a pas été déterminée. En effet, la valeur a a été déterminée pour l'eau entre 13^{mmq},5 et 16 millimètres carrés par différents expérimentateurs habiles et par des méthodes plus ou moins exactes. On est même amené par ces considérations à attribuer les déviations en partie à des erreurs d'observation.

On ne saurait pas, comme on l'a présumé ([1]), déduire de ces observations une relation entre la constante de capillarité et d'autres propriétés physiques ou chimiques, comme par exemple avec l'équivalent.

On comprend la loi sur la cohésion spécifique des liquides, énoncée plus haut, en supposant que la fonction moléculaire soit la même pour tous les corps, et que les diverses substances renferment dans la couche de leur surface, dont la densité n'est pas constante dans toutes ses parties, des masses qui entre elles montrent la relation des nombres 1, 2, 3,....

Appendice au N° 22, page 494.

M. le Professeur Coulier, du Val-de-Grâce, a imaginé un procédé fort simple pour montrer l'inversion de la raie du sodium. Il place devant la fente du spectroscope une ampoule chauffée pleine d'hydrogène et contenant un globule de sodium. Si la température a été suffisante pour vaporiser le métal, on voit apparaître dans le jaune du spectre une raie noire d'une grande netteté.

([1]) *Voyez* Dupré, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 330.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XVI (4e SÉRIE).

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;
PAR M. WURTZ.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;
Par M. Bertin.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SEIZIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

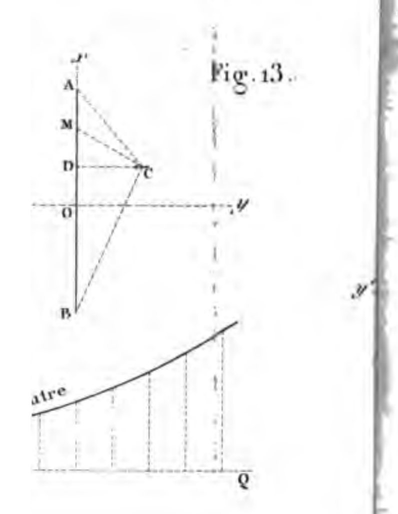


Fig. 13.
A
M
D
C
O
y
B
atre
Q

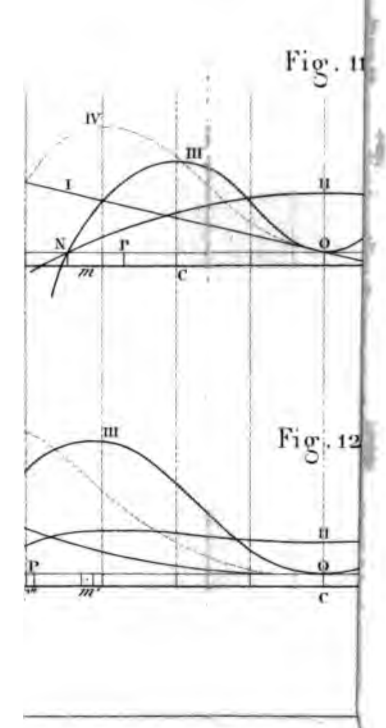
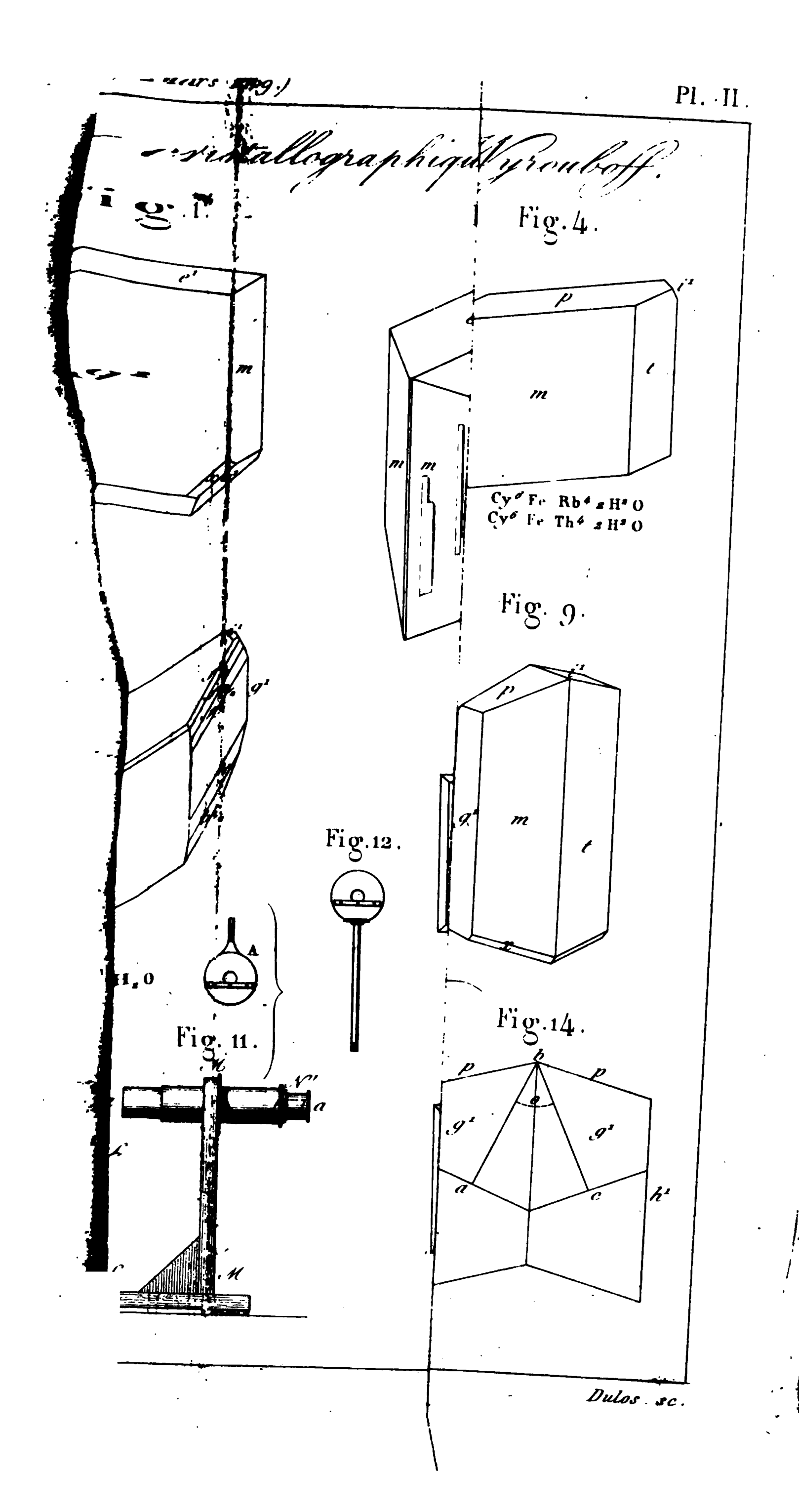


Fig. 11
IV
III
I
II
N
P
O
m
C
Fig. 12
III
II
P
O
m'
C


Fig. 4.
p
m
t
m
m
Cy⁶ Fe Rb⁴ 2H²O
Cy⁶ Fe Th⁴ 2H²O
Fig. 9.
p
m
t
Fig. 12.
Fig. 11.
A
a
Fig. 14.
p
b
p
g¹
g¹
a
c
h¹

Dulos sc.

